



Eur päisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

10-088222
REC'D 24 NOV 2000

WIPO PCT

EP 00 10043

Bescheinigung

Certificate

Attestation

4

Die angehefteten Unterla-
gen stimmen mit der
ursprünglich eingereichten
Fassung der auf dem näch-
sten Blatt bezeichneten
europäischen Patentanmel-
dung überein.

The attached documents
are exact copies of the
European patent application
described on the following
page, as originally filed.

Les documents fixés à
cette attestation sont
conformes à la version
initialement déposée de
la demande de brevet
européen spécifiée à la
page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

99810953.2

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

I.L.C. HATTEN-HECKMAN

DEN HAAG, DEN
THE HAGUE,
LA HAYE, LE

11/08/00





**Eur päisches
Patentamt**

**European
Patent Office**

**Office européen
des brevets**

**Blatt 2 d r Bescheinigung
Sheet 2 of the certificate
Page 2 de l'attestation**

Anmeldung Nr.:
Application no.:
Demande n°: **99810953.2**

Anmeldetag:
Date of filing: **20/10/99**
Date de dépôt:

Anmelder:
Applicant(s):
Demandeur(s):
Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
4057 Basel
SWITZERLAND

Bezeichnung der Erfindung:
Title of the invention:
Titre de l'invention:
Photoinitiator-Formulierungen

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed / Priorité(s) revendiquée(s)

Staat:
State:
Pays:

Tag:
Date:
Date:

Aktenzeichen:
File no.
Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation:
International Patent classification:
Classification internationale des brevets:
C08F2/50, G03F7/029

Am Anmeldetag benannte Vertragstaaten:
Contracting states designated at date of filing: **AT/BE/CH/CY/DE/DK/ES/FI/FR/GB/GR/IE/IT/LI/LU/MC/NL/PT/SE**
Etats contractants désignés lors du dépôt:

Bemerkungen:
Remarks:
Remarques:

Photoinitiator-Formulierungen

Die vorliegende Anmeldung betrifft wässrige Suspensionen von Photoinitiatoren, deren Herstellung und Verwendung.

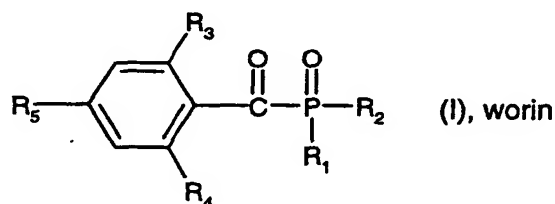
In der Technik ist bekannt, polymerisierbaren Formulierungen Additive in dispergierter Form, also in Form von Emulsionen oder Suspensionen, zuzusetzen, in erster Linie, um die Einarbeitung der Additive in diese Formulierungen zu erleichtern. Die Additive werden dazu in der Regel in einer Phase homogen gelöst oder miteinander aufgeschmolzen und dann in Wasser dispergiert.

So sind z.B. in US 5196142 und US 5116534 wässrige Emulsionen von Antioxidantien beschrieben, in US 5549847 sind wässrige Dispersionen von Korrosionsinhibitoren offenbart. In US 4965294 und US 5168087 sind wässrige Emulsionen von Photoinitiatoren, insbesondere Hydroxyketonen, publiziert.

In der Technik besteht ein Bedarf an effektiven gut einarbeitbaren stabilen Photoinitiatoren.

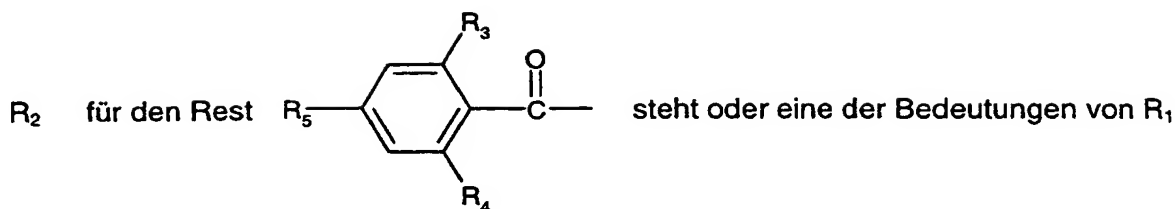
Gegenstand der Erfindung sind wässrige, lagerstabile, nicht-sedimentierende Suspensionen enthaltend

(a) ein Mono- oder Bisacylphosphinoxid der Formel I



R₁ C₁-C₂₀-Alkyl; C₂-C₂₀-Alkyl, welches durch ein oder mehrere O-Atome unterbrochen ist; C₁-C₁₂-Alkoxy; Phenyl-C₁-C₄-alkyl; Phenyl, welches unsubstituiert oder mit C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, Halogen, Cyclopentyl, Cyclohexyl, C₂-C₁₂-Alkenyl, durch ein oder mehrere O-Atome unterbrochenes C₂-C₁₈-Alkyl oder/und durch Phenyl-C₁-C₄-Alkyl substituiert ist, bedeutet; oder R₁ Biphenyl darstellt;

- 2 -



hat;

R_3 und R_4 unabhängig voneinander C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy oder Halogen bedeuten;
und

R_5 Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy oder Halogen ist;

(b) ein Dispergiermittel; und

(c) Wasser.

C_1 - C_{20} -Alkyl; C_1 - C_{12} -Alkyl

C_1 - C_{20} -Alkyl ist linear oder verzweigt und ist beispielsweise C_1 - C_{12} -, C_1 - C_8 -, C_1 - C_6 - oder C_1 - C_4 -Alkyl. Beispiele sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, 2,4,4-Trimethyl-pentyl, 2-Ethylhexyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl oder Icosyl. Beispielsweise ist R_1 C_1 - C_{12} -Alkyl, insbesondere C_1 - C_8 -Alkyl, vorzugsweise verzweigtes Octyl, wie z.B. 2,4,4-Trimethylpentyl.

R_3 , R_4 und R_5 sind z.B. C_1 - C_8 -Alkyl, insbesondere C_1 - C_4 -Alkyl. Bevorzugt sind Butyl und insbesondere Methyl.

C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_8 -Alkyl und C_1 - C_4 -Alkyl sind ebenfalls linear oder verzweigt und haben z.B. die oben angegebenen Bedeutungen bis zur entsprechenden Anzahl der C-Atome.

C_2 - C_{20} -Alkyl, das ein oder mehrmals durch -O- unterbrochen ist, ist beispielsweise 1-9, z.B. 1-7 oder 1 oder 2 mal durch -O- unterbrochen. Sind die Reste durch mehrere -O- unterbrochen, so sind die O-Atome jeweils durch mindestens eine Methylengruppe voneinander getrennt. Es ergeben sich z.B. Struktureinheiten wie $-CH_2-O-CH_3$, $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_3$, $-[CH_2CH_2O]_y-CH_3$, mit $y = 1-9$, $-(CH_2CH_2O)_7CH_2CH_3$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_2CH_3$ oder $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_3$.

C_2 - C_{18} -Alkyl welches durch ein oder mehrere O-Atome unterbrochen ist, hat die gleichen Bedeutungen wie vorstehend beschrieben, bis zur entsprechenden Anzahl von C-Atomen.

- 3 -

C₁-C₁₂-Alkoxy steht für lineare oder verzweigte Reste und ist beispielsweise C₁-C₈-, C₁-C₆- oder C₁-C₄-Alkoxy. Beispiele sind Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, n-Butyloxy, sec-Butyloxy, iso-Butyloxy, tert-Butyloxy, Pentyloxy, Hexyloxy, Heptyloxy, 2,4,4-Trimethylpentyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Octyloxy, Nonyloxy, Decyloxy oder Dodecyloxy, insbesondere Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, n-Butyloxy, sec-Butyloxy, iso-Butyloxy, tert-Butyloxy, vorzugsweise Methoxy.

C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₆-Alkoxy und C₁-C₄-Alkoxy sind ebenfalls linear oder verzweigt und haben z.B. die oben angegebenen Bedeutungen bis zur entsprechenden Anzahl der C-Atome.

R₁ ist z.B. C₁-C₄-Alkoxy, insbesondere Methoxy oder Ethoxy, bevorzugt Ethoxy.

R₃, R₄ und R₅ sind z.B. C₁-C₄-Alkoxy, insbesondere Methoxy.

Phenyl-C₁-C₄-alkyl bedeutet z.B. Benzyl, Phenylethyl, α -Methylbenzyl, Phenylpropyl oder α,α -Dimethylbenzyl, insbesondere Benzyl. Bevorzugt ist Phenyl-C₁-C₂-alkyl.

Halogen steht für Fluor, Chlor, Brom und Iod, insbesondere Chlor und Brom, vorzugsweise Chlor.

C₂-C₁₂-Alkenyl-Reste können ein- oder mehrfach ungesättigt, sowie linear oder verzweigt sein und sind beispielsweise C₂-C₈-, C₂-C₆- oder C₂-C₄-Alkenyl. Beispiele sind Allyl, Methallyl, 1,1-Dimethylallyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 1,3-Pentadienyl, 1-Hexenyl, 1-Octenyl, Decenyl oder Dodecenyl, insbesondere Allyl. R₁ als C₂-C₁₂-Alkenyl ist z.B. C₂-C₈-, C₂-C₆-, insbesondere C₂-C₄-Alkenyl.

R₁ als substituiertes Phenyl ist ein- bis fünffach, z.B. ein-, zwei- oder dreifach, insbesondere ein- oder zweifach am Phenylring substituiert.

Bevorzugte Substituenten für R₁ als substituiertes Phenyl sind C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Methyl, C₁-C₆-Alkoxy, insbesondere Pentoxy und Methoxy.

Der Begriff "und/oder" bedeutet im Zusammenhang mit der Definition der vorliegenden Erfindung, dass nicht nur eine der definierten Alternativen (Substituenten) vorhanden sein kann, sondern ebenfalls mehrere verschiedene der definierten Alternativen (Substituenten) gemeinsam, also Mischungen verschiedener Alternativen (Substituenten).

Der Begriff "mindestens" definiert "eins" oder "mehr als eins", z.B. ein oder zwei oder drei, bevorzugt ein oder zwei.

- 4 -

Die Herstellung der Verbindungen der Formel I ist dem Fachmann bekannt und vielfältig in der Literatur beschrieben. So sind z.B. entsprechende Verfahren den folgenden Schriften zu entnehmen: US 4737593, US 4792632, US 5218009, US 4298738, US 5504236, US 5399770, US 5767169.

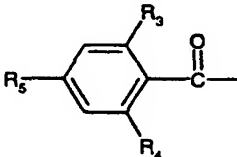
So können die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I mit 2 Benzoylgruppen (Bisacylphosphinoxide) beispielsweise hergestellt werden durch doppelte Acylierung eines primären Phosphins mit mindestens 2 Äquivalenten eines Säurechlorids in Gegenwart von mindestens zwei Äquivalenten einer Base und anschliessender Oxidation des erhaltenen Diacylphosphins. Die Reaktionsbedingungen sind den oben angegebenen Literaturstellen zu entnehmen.

Die Monoacylphosphinoxide lassen sich analog erhalten.

Einige der Verbindungen der Formel I sind ausserdem im Handel erhältlich wie beispielsweise 2,4,6-Trimethylbenzoyl-diphenyl-phosphinoxid (^{RTM}Lucirin TPO von BASF); Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid (^{RTM}Irgacure 819 von Ciba Spezialitätenchemie) und Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-2,4,4-trimethylpentyl-phosphinoxid (als ^{RTM}Irgacure 1700, ^{RTM}Irgacure 1800 und ^{RTM}Irgacure 1850 im Gemisch mit α -Hydroxyketonen von Ciba Spezialitätenchemie).

In den erfindungsgemässen Suspensionen sind die Verbindungen der Formel I bevorzugt, worin

R_1 C_1 - C_{20} -Alkyl; C_1 - C_4 -Alkoxy; Phenyl, welches unsubstituiert oder mit C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy und/oder Halogen, substituiert ist, bedeutet;

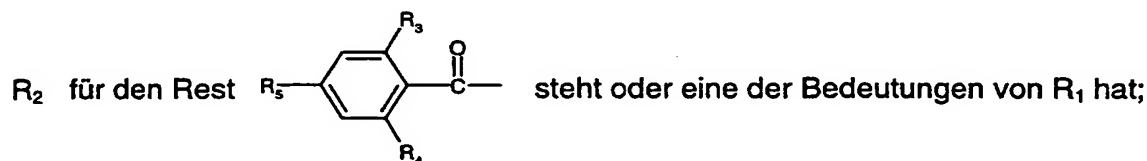
R_2 für den Rest  steht oder eine der Bedeutungen von R_1 hat;

R_3 und R_4 unabhängig voneinander C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy bedeuten; und
 R_5 Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl oder C_1 - C_{12} -Alkoxy ist.

Bevorzugt ist auch eine wässrige Suspension, enthaltend als Komponente (a) eine Verbindung der Formel I, worin

- 5 -

R_1 C_1 - C_{20} -Alkyl; C_2 - C_{20} -Alkyl, welches durch ein oder mehrere O-Atome unterbrochen ist; Benzyl; Phenyl, welches unsubstituiert oder mit C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy und/oder Halogen, substituiert ist, bedeutet;



R_3 und R_4 unabhängig voneinander C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy oder Halogen bedeuten; und R_5 Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy oder Halogen ist.

Insbesondere interessant sind Verbindungen der Formel I, worin R_2 für den Rest



Hervorzuheben sind Verbindungen der Formel I, worin R_1 Phenyl oder C_1 - C_8 -Alkyl ist.

Insbesondere sind solche Verbindungen der Formel I bevorzugt, worin R_3 und R_4 C_1 - C_{12} -Alkyl, insbesondere C_1 - C_4 -Alkyl, oder C_1 - C_{12} -Alkoxy, insbesondere C_1 - C_4 -Alkoxy, bedeuten.

In den Verbindungen der Formel I ist R_5 insbesondere C_1 - C_4 -Alkyl oder Wasserstoff.

Interessante Verbindungen der Formel I sind solche, worin R_3 , R_4 und R_5 C_1 - C_4 -Alkyl, insbesondere Methyl, bedeuten. Ausserdem interessant sind Verbindungen der Formel I, worin R_3 und R_4 C_1 - C_4 -Alkoxy, insbesondere Methoxy, sind und R_5 für Wasserstoff steht.

Bevorzugte Verbindungen der Formel I, welche als Photoinitiatoren in den erfindungsgemässen Suspensionen Verwendung finden sind

Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-2,4,4-trimethyl-pentyl-phosphinoxid;

Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-2,4-dipentoxyphenyl-phosphinoxid;

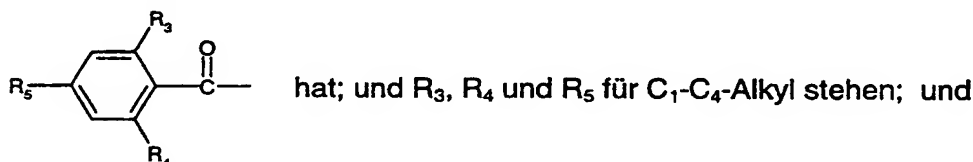
Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid; und

2,4,6-Trimethylbenzoyl-diphenyl-phosphinoxid.

In den erfindungsgemässen Suspensionen werden insbesondere Photoinitiatoren in fester physikalischer Form verwendet.

Bevorzugte erfindungsgemässe Suspensionen sind solche, worin

(a) eine Verbindung der Formel I ist, worin R_1 Phenyl ist; R_2 die Bedeutung



(b) ein Alkalisalz eines Carbonsäurepolymers, Polyvinylalkohol oder ein modifiziertes Polyacrylat ist.

Geeignete Dispergiemittel (b) sind alle oberflächenaktiven Verbindungen, bevorzugt anionische und nichtionische Tenside sowie polymere Dispergiemittel. Beispiele für erfindungsgemäss verwendbare Dispersionsmittel sind die folgenden Verbindungsklassen:

1. Anionische Tenside

1.1 Kondensate von aromatischen Sulfonsäuren mit Formaldehyd, wie Kondensationsprodukte aus Formaldehyd und Naphthalinsulfonsäure oder aus Formaldehyd, Naphthalinsulfonsäure und Benzolsulfonsäure, oder Kondensationsprodukte aus Rohkresol, Formaldehyd und Naphthalinsulfonsäure.

1.2 Ligninsulfonate, z.B. solche, die nach dem Sulfit- oder Kraftverfahren gewonnen werden. Vorzugsweise handelt es sich um Produkte, die z.T. hydrolysiert, oxidiert oder desulfoniert und nach bekannten Verfahren fraktioniert werden, zum Beispiel nach dem Molekulargewicht oder nach dem Sulfonierungsgrad. Mischungen von Sulfit- und Kraft-Ligninsulfonaten sind gut wirksam.

1.3 Dialkylsulfosuccinate, deren Alkylgruppen verzweigt oder unverzweigt sind, wie z.B. Dipropylsulfosuccinat, Diisobutylsulfosuccinat, Diamylsulfosuccinat, Bis(2-ethylhexyl)-sulfosuccinat oder Dioctylsulfosuccinat.

1.4 Sulfatierte oder sulfonierte Fettsäuren oder Fettsäureester von Fettsäuren, wie z.B. sulfatierte Ölsäure, Elaidinsäure oder Ricinolsäure und bzw. deren niedere Alkylester, z.B. Ethyl-, Propyl- oder Butylester. Sehr gut geeignet sind auch die entsprechenden sulfatierten Öle, wie z.B. Olivenöl, Rüböl und vor allem Ricinusöl.

1.5 Umsetzungsprodukte von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid mit gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren, Fettalkoholen, Fettaminen, alicyclischen Alkoholen oder aliphatisch-aromatischen Kohlenwasserstoffen die endständig durch eine anorganische sauerstoffhaltige Säure oder eine mehrbasische Carbonsäure verestert sind. Dies sind bevorzugt Verbindungen der Formel $R-A-(CH_2C_2HO)_p-Q$

worin R ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 22 C-Atomen oder ein cycloaliphatischer oder aliphatisch-aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 10 bis 22 C-Atomen ist; A für -O-, -NH- oder -CO-O- steht; Q der Säurerest einer anorganischen, mehrbasischen Säure oder der Rest einer mehrbasischen Carbonsäure ist und p eine Zahl von 1-20, bevorzugt von 1-5, darstellt. Der Rest R-A- leitet sich z.B. ab von höheren Alkoholen, wie Decyl-, Lauryl-, Tridecyl-, Myristyl-, Cetyl-, Stearyl-, Oleyl-, Arachidyl-, Hydroabietyl- oder Behenylalkohol; ferner von Fettaminen wie Stearyl-, Palmityl- oder Oleylamin; von Fettsäuren wie Capryl-, Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin-, Arachin-, Behen-, Kokosfett(C₈-C₁₈)-, Decen-, Dodecen-, Tetradecen-, Hexadecen-, Öl-, Linol-, Linolen-, Eikosen-, Dokosen- oder Clupanodonsäure; oder von Alkylphenolen, wie Butyl-, Hexyl-, n-Octyl-, n-Nonyl-, p-tert-Octyl-, p-tert-Nonyl-, Decyl-, Dodecyl-, Tetradecyl- oder Hexadecylphenol.

Der Säurerest Q leitet sich in der Regel von niedermolekularen Dicarbonsäuren ab, wie Maleinsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure oder Sulfobernsteinsäure und ist über einer Esterbrücke mit dem Rest R-A-(CH₂CH₂O)_p- verbunden. Insbesondere leitet sich Q jedoch von anorganischen mehrbasischen Säuren wie Orthophosphorsäure oder Schwefelsäure ab. Der Säurerest Q liegt vorzugsweise in Salzform vor, wie z.B. als Alkalimetallsalz, Ammonium- oder Aminsatz. Beispiele für solche Salze sind Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Trimethylamin-, Ethanolamin-, Diethanolamin- und Triethanolaminsalze.

Normalerweise liegen die anionischen Dispergiermittel in Form ihrer Alkalisalze, ihrer Ammoniumsalze oder ihrer wasserlöslichen Aminsätze vor. Zweckmässig werden elektrolytarme Qualitäten verwendet.

2. Nichtionische Tenside.

Ethylenoxid-Addukte aus der Klasse der Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an höhere Fettsäuren, gesättigte oder ungesättigte Fettalkohole, Fettamine, Merkapthane, Fettsäureamide, Fettsäurealkylolamide oder Fettamine oder an Alkylphenole oder an Alkylthiophenole, wobei auf ein Mol der genannten Verbindungen 5 bis 100 Mol Ethylenoxid kommen,

sowie Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockpolymere und Ethylendiamin-Ethylenoxid-Propylenoxid-Addukte. Dazu gehören:

2.1 Umsetzungsprodukte von gesättigten und/oder ungesättigten Fettalkoholen mit 8 bis 20 C-Atomen, mit 20 bis 100 Mol Ethylenoxid je Mol Alkohol, vorzugsweise gesättigte lineare C₁₆-C₁₈-Alkohole mit 25 bis 80 Mol, insbesondere 25 Mol, Ethylenoxid je Mol Alkohol;

2.2 Umsetzungsprodukte von gesättigten und/oder ungesättigten Fettsäuren mit 8 bis 20 C-Atomen mit 5 bis 20 Mol Ethylenoxid je Mol Säure;

2.3 Umsetzungsprodukte von Alkylphenolen mit 7 bis 12 C-Atomen mit 5 bis 25 mol Ethylenoxid je Mol phenolischer Hydroxygruppe, vorzugsweise Mono- oder Dialkylphenole mit 10 bis 20 Mol Ethylenoxid je Mol phenolischer Hydroxylgruppe;

2.4 Umsetzungsprodukte von gesättigten und/oder ungesättigten Fettsäureamiden mit bis zu 20 C-Atomen mit 5 bis 20 Mol Ethylenoxid je Mol Säureamid, vorzugsweise Ölsäureamide mit 8 bis 15 Mol Ethylenoxid je Mol Säureamid.

2.5 Umsetzungsprodukte von gesättigten und/oder ungesättigten Fettaminen mit 8 bis 20 C-Atomen mit 5 bis 20 Mol Ethylenoxid je Mol Amin, vorzugsweise Oleylamine mit 8 bis 15 Mol Ethylenoxid je Mol Amine;

2.6 Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockpolymere mit 10-80% Ethylenoxid und Molekulargewichten von 1'000-80'000;

2.7 Ethylenoxid-Propylenoxid-Addukte mit Ethylendiamin;

3. Polymere Dispersants und Schutzkolloide

Geeignete polymere Dispersants sind z.B. amphiphile Copolymere, Blockcopolymere oder Pfropf- bzw. Kammpolymere, insbesondere solche basierend auf Acrylsäure, Methacrylsäure oder deren Salze, Hydroxyalkyl(meth)acrylat, Aminoalkyl(meth)acrylat oder deren Salze, 2-Acrylamido-2-Methylpropansulfonsäure (AMPS) oder deren Salze, Maleinsäureanhydrid oder deren Salze, (Meth)acrylamid oder substituierte (Meth)acrylamide, Vinylheterocyclen wie z.B. Vinylpyrrolidon, Vinylamidazol, sowie amphiphilische Polymere enthaltend Segmente aus PEO oder EO/PO-Copolymeren.

Geeignete Schutzkolloide sind z.B. Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon oder dessen Copolymere;

Geeignet sind auch Copolymere von synthetischen Monomeren, insbesondere von Monomeren mit Carboxylgruppen, z.B. Copolymerisate von 2-Vinylpyrrolidon mit 3-Vinylpropionsäure oder Maleinsäurecopolymeren und deren Salze.

- 9 -

Bevorzugte Dispergiermittel sind Polymere basierend auf Maleinsäureanhydrid, Polyvinylalkohol oder modifizierte Polyacrylate, z.B. die Alkalisalze, insbesondere die Natriumsalze, von Carbonsäurecopolymeren oder Polyvinylalkohol.

Gegenstand der Erfindung ist daher auch eine wässrige Suspension enthaltend als Komponente (b) Polymere basierend auf Maleinsäureanhydrid, Polyvinylalkohol oder modifizierte Polyacrylate, insbesondere die Alkalisalze von Carbonsäurecopolymeren oder Polyvinylalkohol.

Den erfindungsgemässen Suspensionen können ausserdem Verdickungsmittel, welche die Dispersionen stabilisieren, zugegeben werden. Beispiele für geeignete Verdickungsmittel sind vor allem modifizierte Polysaccharide vom Xanthan-, Alginat-, Guar- oder Cellulose-Typ oder Polyacrylatverdicker. Dazu gehören z.B. Celluloseether, z.B. Methylcellulose oder Carboxymethylcellulose, oder Heteropolysaccharide, die in den Seitenketten Mannose- oder Glucuronsäuregruppen tragen. Solche Verdickungsmittel sind im Handel erhältlich.

Ausser dem Dispergiermittel und dem Verdickungsmittel können die erfindungsgemässen Suspensionen noch weitere Hilfsmittel enthalten, wie hydrotrope Mittel wie z.B. Harnstoff oder Natriumxyloisulfonat; Gefrierschutzmittel, wie Ethylen- oder Propylenglykol, Diethylenglykol, Glycerin oder Sorbit; Feuchthaltemittel wie z.B. Polyethylenglykole oder Glycerin; Biocide wie Chloracetamid, Formalin oder 1,2-Benzisothiazolin-3-on; oder Komplexbildner wie Trinatrium-nitrilotriacetat.

Von besondere Bedeutung ist der Zusatz von Biociden, insbesondere Fungiziden. Die Biocide werden bevorzugt in einer Menge von 0.05 bis 0.5 Gew.-%, bezogen auf die Dispersion, eingesetzt.

Das in den erfindungsgemässen Suspensionen enthaltene Wasser (c) wird zweckmässig in deionisierter oder destillierter, bevorzugt deionisierter, Form zugegeben.

Der Anteil der Komponente (a) in der erfindungsgemässen Photoinitiatorsuspension beträgt z.B. 10 bis 80 Teile oder 20 bis 70 Teile, insbesondere 10 bis 50 Teile, z.B. 25 bis 45 Teile, vorzugsweise 40 bis 50 Teile, z.B. 40 bis 45 Teile. Die Komponente (b) ist beispielsweise in einem Anteil von 0.1 bis 10 Teilen, etwa 1 bis 10 Teilen, z.B. 3-8 Teilen, insbesondere 4-5 Teilen in der Suspension zugegen. Je nach Anteil der Komponenten (a) und (b) werden der

Suspension sowie Teile der Komponente (c) zugegeben, dass die Gesamtmenge der Zusammensetzung 100 Teile beträgt. Die Komponente (c) dient damit z.B. zum Auffüllen auf 100% Gesamtmischung.

Gegenstand der Erfindung ist deshalb auch eine wässrige Suspension enthaltend 10 bis 80 Teile der Komponente (a); 1 bis 10 Teile der Komponente (b); und sowie Teile der Komponente (c), dass die Gesamtmenge der Zusammensetzung 100 Teile beträgt.

Die erfindungsgemässen Suspensionen werden hergestellt indem (1) die oben beschriebenen Komponenten (a), (b) und (c), sowie ggf. weitere Hilfsmittel wie z.B. Verdickungsmittel, Lichtschutzmittel (geeignete Verbindungen werden weiter unten im Zusammenhang mit photopolymerisierbaren Zusammensetzungen beschrieben) oder Biocide miteinander vermischt werden. Die Mischung wird dann zunächst gerührt, bis der Feststoff möglichst gleichmässig in der wässrigen Phase verteilt ist.

Das Rühren kann in üblichen Rührgeräten geschehen, vor allem in solchen Rührgeräten, bei denen auf das Rührgut ein stärkerer Druck ausgeübt wird. Brauchbar sind z.B. Rührwerke mit einer Rührspindel, Ankerrührwerke, Turbinenrührwerke, Zahnmühlen, Kolloidmühlen oder Schneckerührwerke.

Je nach dem verwendeten Rührwerk wird zur Erzielung der effektiven Vermischung der Komponenten etwa eine halbe Stunde bis eine Stunde benötigt. Bevorzugt wird bei Raumtemperatur gerührt, in manchen Fällen ist es jedoch zweckmässig die Mischung leicht zu kühlen.

Nach diesem ersten Schritt des Vermischens der Komponenten wird die Mischung in einem weiteren Schritt (2) grob vermahlen. Dazu wird die Mischung in entsprechende Mahlwerke eingebracht. Geeignete Mahlwerke für diesen Mahlungsschritt, sowie den weiter unten beschriebenen Vermahlungsschritt sind dem Fachmann in der Regel bekannt. Geeignete Mahlwerke für Schritt (2) sind z.B. Zahnkolloidmühlen, beispielsweise die der Firma Fryma (Rheinfelden, Schweiz), welche nach dem Stator/Rotor-Prinzip arbeiten.

"Grob vermahlen" bedeutet in diesem Zusammenhang, dass der Feststoff durch den Mahlvorgang auf eine Partikelgrösse von etwa 50-150 μm , z.B. 50-100 μm , insbesondere von 50-60 μm gebracht wird.

- 11 -

Zweckmässig wird die Temperatur beim Mahlvorgang zwischen 10 und 30°C, insbesondere bei 20-25°C, also Raumtemperatur gehalten. Normalerweise werden im dreimaligen Pendelverfahren etwa um die 10 Minuten benötigt, um die erwähnte Partikelgrösse zu erzielen. Die Mahlzeit ist nicht kritisch und kann variieren, je nach Menge der zu mahlenden Mischung, ausschlaggebend ist allein die Erzielung der gewünschten Korngrösse.

Schliesslich wird durch eine Feinmahlung (3) die Partikelgrösse des Feststoffs in der erfindungsgemässen Suspension auf etwa 0.1 µm bis 12.0 µm, z.B. von 0.1 µm bis 6 µm, insbesondere von 0.1 µm bis 4 µm gebracht. Der Medianwert am Schluss der Feinmahlung beträgt zweckmässig maximal 2.5 µm, wobei die grössten Partikel ca. 12 µm aufweisen (mit einem Anteil von 0.1%). Die Mahlung wird zweckmässig mit Hilfe von geeigneten Mahlwerken durchgeführt, die dem Fachmann in der Regel bekannt sind, z.B. Kugelmøhlen, wie etwa kontinuierlich arbeitende Røhrwerkskugelmøhlen mit Mahlzyylinder. Die Kugelmøhlen sind zweckmässig z.B. mit Glasperlen, Achatperlen oder Edelstahlperlen bestückt, beispielsweise mit 1 mm Durchmesser.

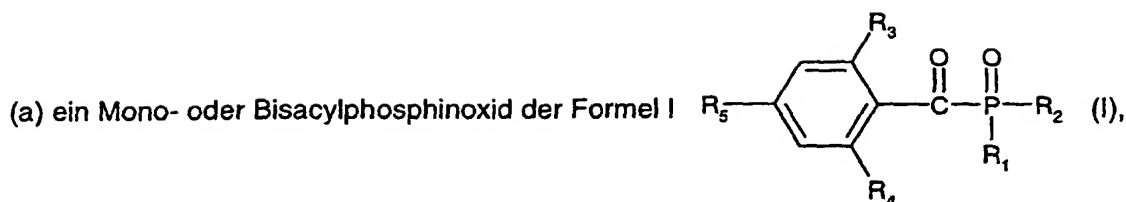
Pro kg Suspension werden zweckmässig mehrere, z.B. 2-6, etwa 3-5 oder z.B. 3, Mahlvorgänge von ca. 5-10 Minuten, z.B. ca. 7 bis 8 Minuten, durchgeführt, um die gewünschte Korngrössenverteilung zu erzielen. Die Mahlzeit ist generell nicht kritisch und kann variieren, je nach Menge der zu mahlenden Mischung, ausschlaggebend ist allein die Erzielung der gewünschten Korngrössenverteilung.

Die Mahlung erfolgt in der Regel bei Raumtemperatur, z.B. 20 bis 30°C, wobei die Temperatur der Suspension bei der Mahlung in der Regel leicht ansteigt, z.B. auf 30 bis 35°C.

Erfindungsgemäss ist auch eine wässrige Suspension, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikelgrösse des Feststoffs oder der Feststoffe in der Suspension zwischen 0.1 µm und 12 µm, insbesondere zwischen 0.1 µm und 4 µm, beträgt.

Erfindungsgegenstand ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung von wässrigen, lagerstabilen, nicht-sedimentierenden Photoinitiator-Suspensionen enthaltend

- 12 -



worin R_1 , R_2 , R_3 , R_4 und R_5 wie vorstehend definiert sind,

(b) ein Dispergiermittel, und

(c) Wasser;

durch

- (1) Suspendieren der Komponenten (a), (b) und (c) mittels Verrühren;
- (2) grobem Vermahlen der gebildeten Mischung bis zu einer Partikelgrösse des Feststoffs in der Suspension von etwa 60 μm ; und
- (3) Feinmahlung der Mischung durch einen oder mehrere Mahlvorgänge bis die Partikelgrösse des Feststoffs in der Suspension unter 12 μm beträgt.

Die so erhaltenen erfindungsgemässen Suspensionen sind bei Raumtemperatur lange lagerstabil und können als solche sehr leicht in wässrige zu polymerisierende Formulierungen eingearbeitet werden. Sie enthalten den Photoinitiator in heterogener Phase, d.h. nicht gelöst in einem Bestandteil der Formulierung, sondern in fester Form.

Zur Verwendung der Suspensionen in wässrigen Medien ist es von Vorteil, dass sie als Flüssigkeiten gehandhabt werden können und z.B. bei der Dosierung gepumpt werden können. Trotz des wässrigen Mediums bleiben die darin enthaltenen Mono- und Bisacylphosphinoxidverbindungen stabil und reaktiv.

Erfindungsgemäss können die Suspensionen der Acylphosphinoxidverbindungen als Photoinitiatoren für die Photopolymerisation von Verbindungen mit ethylenisch ungesättigten bzw. Gemischen, die solche Verbindungen enthalten, verwendet werden.

Diese Verwendung kann auch in Kombination mit einem anderen Photoinitiator erfolgen. Bevorzugt ist jedoch die alleinige Verwendung der erfindungsgemässen Suspension als Photoinitiator. Ebenso kann die Verwendung auch in Kombination mit weiteren Additiven (C) erfolgen.

Die Erfindung betrifft daher auch photopolymerisierbare Zusammensetzungen, enthaltend

- 13 -

- (A) mindestens eine ethylenisch ungesättigte photopolymerisierbare Verbindung und
(B) als Photoinitiator eine Suspension wie vorstehend beschrieben,
wobei die Zusammensetzung neben der Komponente (B) noch weitere Additive (C) enthalten kann.

Die ungesättigten Verbindungen (A) können eine oder mehrere olefinische Doppelbindungen enthalten. Sie können niedermolekular (monomer) oder höhermolekular (oligomer) sein. Beispiele für Monomere mit einer Doppelbindung sind Alkyl- oder Hydroxyalkyl-acrylate oder -methacrylate, wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Butyl-, 2-Ethylhexyl- oder 2-Hydroxyethylacrylat, Isobornylacrylat, Methyl- oder Ethylmethacrylat. Interessant sind auch Silicon-acrylate. Weitere Beispiele sind Acrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, N-substituierte (Meth)acrylamide, Vinyl-ester wie Vinylacetat, Vinylether wie Isobutylvinylether, Styrol, Alkyl- und Halo-genstyrole, N-Vinylpyrrolidon, Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid.

Beispiele für Monomere mit mehreren Doppelbindungen sind Ethylenglykol-, Propylen-glykol-, Neopentylglykol-, Hexamethylenglykol- oder Bisphenol-A-diacrylat, 4,4'-Bis(2-acryloyloxyethoxy)-diphenylpropan, Trimethylolpropan-triacrylat, Pentaerythrittriacrylat oder -tetraacrylat, Vinylacrylat, Divinylbenzol, Divinylsuccinat, Diallylphthalat, Triallylphosphat, Triallylisocyanurat oder Tris-(2-acryloylethyl)isocyanurat.

Beispiele für höhermolekulare (oligomere) mehrfach ungesättigte Verbindungen sind acrylierte Epoxidharze, acrylierte oder Vinylether- oder Epoxy-Gruppen enthaltende Polyester, Polyurethane und Polyether. Weitere Beispiele für ungesättigte Oligomere sind ungesättigte Polyesterharze, die meist aus Maleinsäure, Phthalsäure und einem oder mehreren Diolen hergestellt werden und Molekulargewichte von etwa 500 bis 3000 besitzen. Daneben können auch Vinylether-Monomere und -Oligomere, sowie maleat-terminierte Oligomere mit Polyester-, Polyurethan-, Polyether-, Polyvinylether- und Epoxidhauptketten eingesetzt werden. Insbesondere Kombinationen von Vinylethergruppen tragenden Oligomeren und Polymeren, wie sie in der WO 90/01512 beschrieben sind, sind gut geeignet. Aber auch Copolymere aus Vinylether und Maleinsäure funktionalisierten Monomeren kommen in Frage. Solche ungesättigten Oligomere kann man auch als Prepolymere bezeichnen.

Besonders geeignet sind z.B. Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und Polyolen oder Polyepoxiden, und Polymere mit ethylenisch ungesättigten Gruppen in der Ktte

oder in Seitengruppen, wie z. B. ungesättigte Polyester, Polyamide und Polyurethane und Copolymere hiervon, Alkydharze, Polybutadien und Butadien-Copolymere, Polyisopren und Iso-pren-Copolymere, Polymere und Copolymere mit (Meth)Acrylgruppen in Seitenketten, sowie Mischungen von einem oder mehreren solcher Polymerer.

Beispiele für ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Zimtsäure, ungesättigte Fettsäuren wie Linolensäure oder Oelsäure. Bevorzugt sind Acryl- und Methacrylsäure.

Als Polyole sind aromatische und besonders aliphatische und cycloaliphatische Polyole geeignet. Beispiele für aromatische Polyole sind Hydrochinon, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Di(4-hydroxyphenyl)-propan, sowie Novolake und Resole. Beispiele für Polyepoxide sind solche auf der Basis der genannten Polyole, besonders der aromatischen Polyole und Epichlorhydrin. Ferner sind auch Polymere und Copolymere, die Hydroxylgruppen in der Polymerkette oder in Seitengruppen enthalten, wie z.B. Polyvinylalkohol und Copolymere davon oder Polymethacrylsäurehydroxyalkylester oder Copolymere davon, als Polyole geeignet. Weitere geeignete Polyole sind Oligoester mit Hydroxylendgruppen.

Beispiele für aliphatische und cycloaliphatische Polyole sind Alkylendiole mit bevorzugt 2 bis 12 C-Atomen, wie Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, Octandiol, Dodecandiol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykole mit Molekulargewichten von bevorzugt 200 bis 1500, 1,3-Cyclopentandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Dihydroxymethylcyclohexan, Glycerin, Tris-(β -hydroxyethyl)amin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit und Sorbit.

Die Polyole können teilweise oder vollständig mit einer oder verschiedenen ungesättigten Carbonsäuren verestert sein, wobei in Teilstern die freien Hydroxylgruppen modifiziert, z.B. verethert oder mit anderen Carbonsäuren verestert sein können.

Beispiele für Ester sind:

Trimethylolpropantriacylat, Trimethylolethantriacylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Trimethylolethantrimethacrylat, Tetramethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Tetraethylenglykoldiacrylat, Pentaerythritdiacylat, Pentaerythrittriacylat, Pentaerythritetraacylat, Dipentaerythritdiacylat, Dipentaerythrittriacylat, Dipentaerythrit-tetraacylat, Di-

pentaerythritpentaacrylat, Dipentaerythrithexaacrylat, Tripentaerythritoctaacrylat, Pentaerythritdimethacrylat, Pentaerythrittrimethacrylat, Dipentaerythritdimethacrylat, Dipentaerythrittetramethacrylat, Tripentaerythritoctamethacrylat, Pentaerythritdiitaconat, Dipentaerythrittrisitaconat, Dipentaerythritpentaitaconat, Dipentaerythrithexaitaconat, Ethylenglykoldiacrylat, 1,3-Butandioldiacrylat, 1,3-Butandioldimethacrylat, 1,4-Butandioldiitaconat, Sorbittriacylat, Sorbittetraacylat, Pentaerythrit-modifiziert-triacrylat, Sorbittetramethacrylat, Sorbitpentaacrylat, Sorbithexaacrylat, Oligoesteracrylate und -methacrylate, Glycerindi- und -triacylat, 1,4-Cyclohexandiacrylat, Bisacrylate und Bismethacrylate von Polyethylenglykol mit Molekulargewicht von 200 bis 1500, oder Gemische davon.

Als Komponente (A) sind auch die Amide gleicher oder verschiedener ungesättigter Carbonsäuren von aromatischen, cycloaliphatischen und aliphatischen Polyaminen mit bevorzugt 2 bis 6, besonders 2 bis 4 Aminogruppen geeignet. Beispiele für solche Polyamine sind Ethylendiamin, 1,2- oder 1,3-Propylendiamin, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butylendiamin, 1,5-Pentylendiamin, 1,6-Hexylendiamin, Octylendiamin, Dodecylendiamin, 1,4-Diaminocyclohexan, Isophorondiamin, Phenylendiamin, Bisphenylendiamin, Di- β -aminoethylether, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Di(β -aminoethoxy)- oder Di(β -aminopropoxy)ethan. Weitere geeignete Polyamine sind Polymere und Copolymere mit gegebenenfalls zusätzlichen Aminogruppen in der Seitenkette und Oligoamide mit Aminoendgruppen. Beispiele für solche ungesättigten Amide sind: Methylen-bis-acrylamid, 1,6-Hexamethylen-bis-acryl-amid, Diethylentriamin-tris-methacrylamid, Bis(methacrylamidopropoxy)-ethan, β -Methacryl-amidoethylmethacrylat, N-[(β -Hydroxyethoxy)ethyl]-acrylamid.

Geeignete ungesättigte Polyester und Polyamide leiten sich z.B. von Maleinsäure und Diolen oder Diaminen ab. Die Maleinsäure kann teilweise durch andere Dicarbonsäuren ersetzt sein. Sie können zusammen mit ethylenisch ungesättigten Comonomeren, z.B. Styrol, eingesetzt werden. Die Polyester und Polyamide können sich auch von Dicarbonsäuren und ethylenisch ungesättigten Diolen oder Diaminen ableiten, besonders von längerkettigen mit z.B. 6 bis 20 C-Atomen. Beispiele für Polyurethane sind solche, die aus gesättigten oder ungesättigten Diisocyanaten und ungesättigten bzw. gesättigten Diolen aufgebaut sind.

Polybutadien und Polyisopren und Copolymere davon sind bekannt. Geeignete Comonomere sind z.B. Olefine wie Ethylen, Propen, Buten, Hexen, (Meth)Acrylate, Acrylnitril, Styrol oder Vinylchlorid. Polymere mit (Meth)-Acrylatgruppen in der Seitenkette sind ebenfalls be-

kannt. Es kann sich z.B. um Umsetzungsprodukte von Epoxidharzen auf Novolakbasis mit (Meth)-Acrylsäure handeln, um Homo- oder Copolymere des Vinylalkohols oder deren Hydroxyalkylderivaten, die mit (Meth)-Acrylsäure verestert sind, oder um Homo- und Copolymere von (Meth)-Acrylaten, die mit Hydroxyalkyl(meth)acrylaten verestert sind.

Die photopolymerisierbaren Verbindungen (A) können alleine oder in beliebigen Mischungen eingesetzt werden. Bevorzugt werden Gemische von Polyol(Meth)Acrylaten verwendet.

Den erfindungsgemässen Zusammensetzungen können auch Bindemittel zugesetzt werden, was besonders zweckmässig ist, wenn es sich bei den photopolymerisierbaren Verbindungen um flüssige oder viskose Substanzen handelt. Die Menge des Bindemittels kann z.B. 5-95, vorzugsweise 10-90 und besonders 40-90 Gew.-% betragen, bezogen auf den Gesamtfestkörper. Die Wahl des Bindemittels erfolgt je nach dem Anwendungsgebiet und hierfür geforderter Eigenschaften wie Entwickelbarkeit in wässrigen und organischen Lösungsmittelsystemen, Adhäsion auf Substraten und Sauerstoffempfindlichkeit.

Geeignete Bindemittel sind z.B. Polymere mit einem Molekulargewicht von etwa 5'000-2'000'000, bevorzugt 10'000-1'000'000. Beispiele sind: Homo- und Copolymere Acrylate und Methacrylate, z.B. Copolymere aus Methylmethacrylat/Ethylacrylat/Methacrylsäure, Poly(methacrylsäurealkylester), Poly(acrylsäurealkylester); Celluloseester und -ether wie Celluloseacetat, Celluloseacetatbutyrat, Methylcellulose, Ethylcellulose; Polyvinylbutyral, Polyvinylformal, cyclisierter Kautschuk, Polyether wie Polyethylenoxid, Polypropylenoxid, Polytetrahydrofuran; Polystyrol, Polycarbonat, Polyurethan, chlorierte Polyolefine, Polyvinylchlorid, Copolymere aus Vinylchlorid/Vinylidenchlorid, Copolymere von Vinylidenchlorid mit Acrylnitril, Methylmethacrylat und Vinylacetat, Polyvinylacetat, Copoly(ethylen/vinylacetat), Polymere wie Polycaprolactam und Poly(hexamethylenadipamid), Polyester wie Poly(ethylenglykolterephthalat) und Poly(hexamethylenglykolsuccinat).

Die ungesättigten Verbindungen können auch im Gemisch mit nicht-photopolymerisierbaren filmbildenden Komponenten verwendet werden. Diese können z.B. physikalisch trocknende Polymere bzw. deren Lösungen in organischen Lösemitteln sein, wie z.B. Nitrocellulose oder Celluloseacetobutyral. Diese können aber auch chemisch bzw. thermisch härtbare Harze sein, wie z.B. Polyisocyanate, Polyepoxide oder Melaminharze. Die Mitverwendung von thermisch härtbaren Harzen ist für die Verwendung in sogenannten Hybrid-Systemen von

Bedeutung, die in einer ersten Stufe photopolymerisiert werden und in einer zweiten Stufe durch thermische Nachbehandlung vernetzt werden.

Die erfindungsgemässen Photoinitiator-Suspensionen sind auch geeignet als Initiatoren für die Härtung von oxidativ trocknenden Systemen, wie sie z.B. im Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen Band III, 296-328, Verlag W.A. Colomb in der Heenemann GmbH, Berlin-Oberschwandorf (1976) beschrieben sind.

Bevorzugt werden die erfindungsgemässen wässrigen Photoinitiator-Suspensionen als Photoinitiatoren in wässrigen zu polymerisierenden Formulierungen eingesetzt.

Gegenstand der Erfindung sind daher insbesondere auch Zusammensetzungen enthaltend als Komponente (A) mindestens eine in Wasser gelöste oder emulgierte ethylenisch ungesättigte photopolymerisierbare Verbindung.

Solche strahlungshärtbaren wässrigen Prepolymerdispersionen sind in vielen Variationen im Handel erhältlich, und in der Literatur beschrieben. Man versteht darunter eine Dispersion aus Wasser und mindestens einem darin dispergierten Prepolymeren. Die Konzentration des Wassers in diesen Systemen liegt z.B. bei 5 bis 80, insbesondere 30 bis 60 Gew.-%. Das strahlungshärtbare Prepolymere bzw. Prepolymerengemisch ist beispielsweise in Konzentrationen von 95 bis 20, insbesondere 70 bis 40 Gew.-% enthalten. In diesen Zusammensetzungen ist die Summe der für Wasser und Prepolymere genannten Prozentzahlen jeweils 100, die Hilfs- und Zusatzstoffe kommen, je nach Verwendungszweck in unterschiedlichen Mengen hinzu.

Bei den strahlungshärtbaren, in Wasser dispergierten, oft auch gelösten filmbildenden Prepolymeren handelt es sich um für wässrige Prepolymerdispersionen an sich bekannte, durch freie Radikale initiiertbare mono- oder polyfunktionelle ethylenisch ungesättigte Prepolymere, wie beispielsweise vorstehend beschrieben, die beispielsweise einen Gehalt von 0.01 bis 1.0 Mol pro 100 g Prepolymer an polymerisierbaren Doppelbindungen, sowie ein mittleres Molekulargewicht von z.B. mindestens 400, insbesondere von 500 bis 10'000 aufweisen. Je nach Anwendungszweck kommen jedoch auch Prepolymere mit höheren Molekulargewichten in Frage.

Es werden beispielsweise polymerisierbare C-C-Doppelbindungen enthaltende Polyester mit einer Säurezahl von höchstens 10, polymerisierbare C-C-Doppelbindungen enthaltende Polyether, hydroxylgruppenhaltige Umsetzungsprodukte aus einem mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül enthaltenden Polyepoxid mit mindestens einer α,β -ethylenisch unge-

sättigten Carbonsäure, Polyurethan(meth-)acrylate sowie α,β -ethylenisch ungesättigte Acrylreste enthaltende Acrylcopolymere verwendet, wie sie in der EP 12339 beschrieben sind. Gemische dieser Prepolymeren können ebenfalls verwendet werden. In Frage kommen ausserdem die in der EP 33896 beschriebenen polymerisierbaren Prepolymere, bei denen es sich um Thioetheraddukte von polymerisierbaren Prepolymeren mit einem mittleren Molekulargewicht von mindestens 600, einem Carboxylgruppengehalt von 0.2 bis 15 % und einem Gehalt von 0.01 bis 0.8 Mol polymerisierbarer C-C-Doppelbindungen pro 100 g Prepolymer handelt. Andere geeignete wässrige Dispersionen auf Basis von speziellen (Meth-)Acrylsäurealkylester-Polymerisaten sind in der EP 41125 beschrieben, geeignete in Wasser dispergierbare, strahlungshärtbare Prepolymere aus Urethanacrylaten sind der DE 2936039 zu entnehmen. Weitere Beschreibungen von wässrigen strahlenhärtbaren Formulierungen sind beispielsweise von H. Lange in Farbe+Lack, 99. Jahrgang, 7/93, Seite 597-601 und W. Reich, K. Menzel und W. Schrof in Farbe+Lack, 104. Jahrgang, 12/98, Seite 73-80 publiziert worden.

Als weitere Zusätze können diese strahlungshärtbaren wässrigen Prepolymerdispersionen Dispergierhilfsmittel, Emulgatoren, Antioxidantien, Lichtstabilisatoren, Farbstoffe, Pigmente, Füllstoffe, z.B. Talkum, Gips, Kieselsäure, Rutil, Russ, Zinkoxid, Eisenoxide, Reaktionsbeschleuniger, Verlaufsmittel, Gleitmittel, Netzmittel, Verdickungsmittel, Mattierungsmittel, Entschäumer und andere in der Lacktechnologie übliche Hilfsstoffe enthalten. Als Dispergierhilfsmittel kommen wasserlösliche hochmolekulare organische Verbindungen mit polaren Gruppen, wie z.B. Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidon oder Celluloseether in Frage. Als Emulgatoren können nicht-ionische, gegebenenfalls auch ionische Emulgatoren verwendet werden.

Die photopolymerisierbaren Gemische können ausser dem Photoinitiator (B) verschiedene Additive (C) enthalten. Beispiele hierfür sind thermische Inhibitoren, die eine vorzeitige Polymerisation verhindern sollen, wie z.B. Hydrochinon, Hydrochinonderivate, p-Methoxyphenol, β -Naphthol oder sterisch gehinderte Phenole wie z.B. 2,6-Di(tert-butyl)-p-kresol. Zur Erhöhung der Dunkellagerstabilität können z.B. Kupferverbindungen, wie Kupfernaphthenat, -stearat oder -octoat, Phosphorverbindungen, wie z.B. Triphenylphosphin, Tributylphosphin, Triethylphosphit, Triphenylphosphit oder Tribenzylphosphit, quartäre Ammoniumverbindungen, wie z.B. Tetramethylammoniumchlorid oder Trimethylbenzylammoniumchlorid, oder Hydroxylaminderivate, wie z.B. N-Diethylhydroxylamin verwendet werden. Zwecks Ausschluss des

Luftsauerstoffes während der Polymerisation kann man Paraffin oder ähnliche wachsartige Stoffe zusetzen, die bei Beginn der Polymerisation wegen mangelnder Löslichkeit im Polymeren an die Oberfläche wandern und eine transparente Oberflächenschicht bilden, die den Zutritt von Luft verhindert. Ebenso kann eine sauerstoffundurchlässige Schicht aufgetragen werden. Als Lichtschutzmittel können UV-Absorber, wie z.B. solche vom Hydroxyphenylbenzotriazol-, Hydroxyphenyl-benzophenon-, Oxalsäureamid- oder Hydroxyphenyl-s-triazin-Typ, zugesetzt werden. Es können einzelne oder Mischungen dieser Verbindungen mit oder ohne Einsatz von sterisch gehinderten Aminen (HALS) verwendet werden.

Beispiele für solche UV-Absorber und Lichtschutzmittel sind

1. 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole, wie z.B. 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(5'-tert-Butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-sec-Butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-4'-octoxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-amyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3',5'-Bis-(α,α -dimethylbenzyl)-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, Mischung aus 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethyl-hexyloxy)-carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3'-Dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, und 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2,2'-Methylen-bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazol-2-yl-phenol]; Umesterungsprodukt von 2-[3'-tert-Butyl-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-2'-hydroxy-phenyl]-benzotriazol mit Polyethylenglycol 300; $[R-CH_2-CH_2-COO(CH_2)_3]_2-$ mit $R = 3'-tert-Butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazol-2-yl-phenyl$.

2. 2-Hydroxybenzophenone, wie z.B. das 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octoxy-, 4-Decyloxy-, 4-Dodecyloxy-, 4-Benzoyloxy-, 4,2',4'-Trihydroxy-, 2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxy-Derivat.

3. Ester von gegebenenfalls substituierten Benzoessäuren, wie z.B. 4-tert-Butyl-phenylsalicylat, Phenylsalicylat, Octylphenyl-salicylat, Dibenzoylresorcin, Bis-(4-tert-butylbenzoyl)-resorcin, Benzoylresorcin, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoessäure-2,4-di-tert-butylphenylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoessäurehexadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoessäure-octadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoessäure-2-methyl-4,6-di-tert-butylphenylester.

- 20 -

4. Acrylate, wie z.B. α -Cyan- β,β -diphenylacrylsäure-ethylester bzw. -isooctylester, α -Carbomethoxy-zimtsäuremethylester, α -Cyano- β -methyl-p-methoxy-zimtsäuremethylester bzw. -butylester, α -Carbomethoxy-p-methoxy-zimtsäure-methylester, N-(β -Carbomethoxy- β -cyanovinyl)-2-methyl-indolin.

5. Sterisch gehinderte Amine, wie z.B. Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidyl)-sebacat, Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidyl)-succinat, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-sebacat, n-Butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-malonsäure-bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-ester, Kondensationsprodukt aus 1-Hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis-(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin und 4-tert-Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-s-triazin, Tris-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-nitrilotriacetat, Tetrakis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butanetraoat, 1,1'-(1,2-Ethandiyl)-bis-(3,3,5,5-tetramethyl-piperazinon), 4-Benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Stearyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl)-malonat, 3-n-Octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-sebacat, Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-succinat, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetra-methyl-4-piperidyl)-hexamethylendiamin und 4-Morpholino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)äthan, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)-äthan, 8-Acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, 3-Dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)pyrrolidin-2,5-dion, 3-Dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-pyrrolidin-2,5-dion.

6. Oxalsäurediamide, wie z.B. 4,4'-Di-octyloxy-oxanilid, 2,2'-Diethoxy-oxanilid, 2,2'-Di-octyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2,2'-Di-dodecyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyl-oxanilid, N,N'-Bis-(3-dimethylaminopropyl)-oxalamid, 2-Ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethyloxanilid und dessen Gemisch mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butyl-oxanilid, Gemische von o- und p-Methoxy- sowie von o- und p-Ethoxy-di-substituierten Oxaniliden.

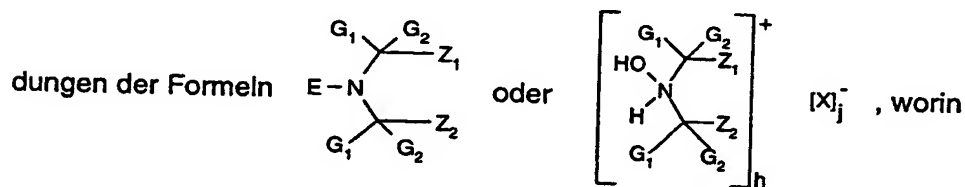
7. 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine, wie z.B. 2,4,6-Tris(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2,4-Bis(2-hydroxy-4-propyloxyphenyl)-6-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxy-propyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,-

3,5-triazin, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxy-propyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[4-dodecyl/tridecyl-oxy-(2-hydroxypropyl)oxy-2-hydroxy-phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin.

8. Phosphite und Phosphonite, wie z.B. Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenyl-dialkylphosphite, Tris-(nonylphenyl)-phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Distearyl-pentaerythritdiphosphit, Tris-(2,4-di-tert-butylphenyl)-phosphit, Diisodecylpenta-erythritdiphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-isodecyloxy-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Tristearyl-sorbit-triphosphit, Tetrakis-(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenylen-diphosphonit, 6-Isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, 6-Fluor-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-methyl-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-methylphosphit, Bis-(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)-ethylphosphit.

Interessant in diesem Zusammenhang sind insbesondere auch wasserlösliche NOR-HALS-Stabilisatorverbindungen, welche sowohl direkt als Additiv in die erfindungsgemässe Photoinitiatorsuspension eingearbeitet werden können, aber auch als Additive den zu polymerisierbaren Mischungen zugefügt werden können.

Beispiele für solche wasserlöslichen NOR-HALS-Stabilisatorverbindungen sind Derivative von 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-ol oder deren Hydroxylaminsalze. Etwa Verbin-



G₁ und G₂ unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl oder zusammen Pentamethylen bedeuten; Z₁ und Z₂ Methyl sind, oder Z₁ und Z₂ zusammen eine Verbindungsgruppe darstellen, welche zusätzlich durch eine Ester-, Ether-, Hydroxy-, Oxo-, Cyanohydrin-, Amid-, Amino-, Carboxy- oder Urethangruppe substituiert sein kann;

E für Oxyl; Hydroxy; Wasserstoff; Alkyl; mit Hydroxy, Oxo oder Carboxy substituiertes Alkyl oder mit Sauerstoff oder Carboxy unterbrochenes Alkyl; Alkenyl; Alkynyl; Cycloalkyl; Cycloalkenyl; Bicycloalkyl; Alkoxy; mit Hydroxy, Oxo oder Carboxy substituiertes Alkoxy oder mit Sauerstoff oder Carboxy unterbrochenes Alkoxy; Cycloalkoxy; Alkenyloxy; Cycloalkenyloxy,

- 22 -

Aralkyl; Aralkoxy; Acyl; $R'(C=O)O-$; $R'O(C=O)O-$; $R'N(C=O)O-$ oder Chlor steht, wobei R' ein aliphatischer oder aromatischer Rest ist;

X ein anorganisches oder organische Anion bedeutet; und

worin die Summe der Ladungen der Kationen h gleich der Summe der Ladungen der Anionen j ist.

Beispiele für solche Verbindungen sind Bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebacat; Bis(1-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebacat; 1-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-acetoxypiperidiniumcitrat; 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-acetamidopiperidin; 1-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-acetamidopiperidin; 1-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-acetamidopiperidinium-bisulfat; 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-oxo-piperidin; 1-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-oxo-piperidin; 1-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-oxo-piperidinium-acetat; 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-methoxy-piperidin; 1-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-methoxy-piperidin; 1-Hydroxyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-methoxy-piperidinium-acetat; 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-acetoxypiperidin; 1-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-acetoxypiperidin; 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-propoxy-piperidin; 1-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-propoxy-piperidinium-acetat; 1-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-propoxy-piperidin; 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-(2-hydroxy-4-oxapentoxypiperidin); 1-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-(2-hydroxy-4-oxapentoxypiperidinium)-acetat; 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin; 1-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin; 1-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidinium-chlorid; 1-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidinium-acetat; 1-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidinium-bisulfat; 1-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidinium-citrat; Bis(1-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidinium)-citrat; Tris(1-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidinium)-citrat; Tetra(1-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidinium)-ethylendiamintetraacetat; Tetra(1-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-acetamidopiperidinium)-ethylendiamintetraacetat; Tetra(1-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-oxopiperidinium)-ethylendiamintetraacetat; Penta(1-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidinium)-diethylentriaminpentaacetat; Penta(1-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-acetamidopiperidinium)-diethylentriaminpentaacetat; Penta(1-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-oxopiperidinium)-diethylentriaminpentaacetat; Tri(1-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidinium)-nitrilotriacetat; Tri(1-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-acetamidopiperidinium)-nitrilotriacetat; Tri(1-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-oxopiperidinium)-nitrilotriacetat; Penta(1-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidinium)-diethylentriaminpenta-methylenphosphonat; Penta(1-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-acetamidopiperidinium)-diethyl-

- 23 -

entriaminpentamethylenphosphonat; Penta(1-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-oxopiperidinium)-diethylentriaminpentamethylenphosphonat.

Zweckmässig ist ausserdem der Zusatz von Biociden als weitere Additive (C) zu den erfindungsgemässen Zusammensetzungen. Beispiele sind Chloracetamid, Formalin oder 1,2-Benzisothiazolin-3-one oder auch Fungizide. Weitere übliche Beispiele sind dem Fachmann bekannt. Die Biocide werden z.B. in einer Menge von 0.05-0.5 Gew.-% zugesetzt.

Die Biocide können auch direkt der vorstehend beschriebenen erfindungsgemässen Photoinitiatordispersion zugefügt werden und mit dieser in die zu polymerisierenden Zusammensetzung eingearbeitet werden.

Weiterhin können in der Technik übliche Zusätze, wie beispielsweise Antistatika, Verlaufshilfsmittel und Adhäsionsverbesserer eingesetzt werden.

Zur Beschleunigung der Photopolymerisation können als weitere Additive (C) Amine zugesetzt werden, wie z.B. Triethanolamin, N-Methyl-diethanolamin, p-Dimethylaminobenzoesäureethylester oder Michlers Keton. Die Wirkung der Amine kann verstärkt werden durch den Zusatz von aromatischen Ketonen vom Typ des Benzophenons. Als Sauerstofffänger brauchbare Amine sind beispielsweise substituierte N,N-dialkylaniline, wie sie in der EP 339841 beschrieben sind. Weitere Beschleuniger, Coinitiatoren und Autoxidizer sind Thiole, Thioether, Disulfide und Phosphine, wie z.B. in der EP 438123 und GB 2180358 beschrieben.

Es ist auch möglich, den erfindungsgemässen Zusammensetzungen in der Technik übliche Kettenübertragungsreagenzien zuzusetzen. Beispiele sind Mercaptane, Amine und Benzthiazol.

Eine Beschleunigung der Photopolymerisation kann weiterhin durch Zusatz von Photosensibilisatoren als weitere Additive (C) geschehen, welche die spektrale Empfindlichkeit verschieben bzw. verbreitern. Dies sind insbesondere aromatische Carbonylverbindungen wie z.B. Benzophenon-, Thioxanthon-, insbesondere auch Isopropylthioxanthon, Anthrachinon- und 3-Acylicumarinderivate, Terphenyle, Styrylketone, sowie 3-(Aroylmethylen)-thiazoline, Campherchinon, aber auch Eosin-, Rhodamin- und Erythrosin-Farbstoffe.

Als Photosensibilisatoren können beispielsweise auch die oben angegebenen Amine betrachtet werden.

Unterstützt werden kann der Härtungsvorgang insbesondere von (z.B. mit Titandioxid) pigmentierten Zusammensetzungen, auch durch Zugabe als zusätzliches Additiv (C) einer unter thermischen Bedingungen radikalbildenden Komponente wie z.B. einer Azoverbindung wie etwa 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril), eines Triazens, Diazosulfids, Pentazadiens oder einer Peroxyverbindung wie etwa Hydroperoxid oder Peroxycarbonat, z.B. t-Butylhydroperoxid, wie z.B. in der EP 245639 beschrieben.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen können als weitere Additive (C) auch einen photoreduzierbaren Farbstoff, wie z.B. Xanthen-, Benzoxanthen-, Benzothioxanthen-, Thiazin-, Pyronin-, Porphyrin- oder Acridinfarbstoffe, und/oder eine durch Strahlung spaltbare Trihalogenmethylverbindung enthalten. Ähnliche Zusammensetzungen sind beispielsweise in der EP 445624 beschrieben.

Weitere übliche Zusätze (C) sind - je nach Verwendungszweck - optische Aufheller, Füllstoffe, Pigmente, Farbstoffe, Netzmittel oder Verlaufhilfsmittel.

Zur Härtung dicker und pigmentierter Beschichtungen eignet sich der Zusatz von Mikro- Glaskugeln oder pulverisierter Glasfasern, wie z.B. im US 5013768 beschrieben.

Die Wahl der Additive richtet sich nach dem jeweiligen Anwendungsgebiet und den für dieses Gebiet gewünschten Eigenschaften. Die vorstehend beschriebenen Additive (C) sind in der Technik üblich und werden demnach in in der Technik üblichen Mengen eingesetzt.

Die Formulierungen können als zusätzliche Additive (C) auch Farbstoffe und/oder weisse oder farbige Pigmente enthalten. Es können, je nach Anwendungszweck sowohl anorganische als auch organische Pigmente verwendet werden. Solche Zusätze sind dem Fachmann bekannt, einige Beispiele sind Titandioxid-Pigmente, z.B. vom Rutil- oder Anatas-Typ, Russ, Zinkoxid, wie Zinkweiss, Eisenoxide, wie Eisenoxidgelb, Eisenoxidrot, Chromgelb, Chromgrün, Nickeltitangelb, Ultramarinblau, Kobaltblau, Bismutvanadat, Cadmiumgelb oder Cadmiumrot. Beispiele für organische Pigmente sind Mono- oder Bisazopigmente, sowie Metallkomplexe davon, Phthalocyaninpigmente, polycyclische Pigmente, wie z.B. Perylen-, Anthrachinon-, Thioindigo-, Chinacridon- oder Triphenylmethanpigmente, sowie Diketo-Pyrrolo-Pyrol-, Isoindolinon-, z.B. Tetrachlorisoindolinon-, Isoindolin-, Dioxazin-, Benzimidazol- und Chinophthalonpigmente.

Die Pigmente können einzeln aber auch im Gemisch in den Formulierungen eingesetzt werden.

Die Pigmente werden, je nach Verwendungszweck, den Formulierungen in in der Technik üblichen Mengen beigefügt, beispielsweise in einer Menge von 0.1 bis 60 Gew.-%, z.B. 1 bis 60 Gew.-%, etwa 10 bis 50 oder 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Masse.

Die Formulierungen können beispielsweise auch organische Farbstoffe der verschiedensten Klassen enthalten. Beispiele sind Azofarbstoffe, Methinfarbstoffe, Anthrachinonfarbstoffe oder Metallkomplexfarbstoffe. Übliche Konzentrationen sind beispielsweise 0.1 bis 20 %, insbesondere 1 bis 5 %, bezogen auf die gesamte Masse.

In bestimmten Fällen kann es von Vorteil sein als weitere Additive weitere bekannte Photoinitiatoren zu verwenden. Beispiele für solche Verbindungen sind Benzophenon, Benzophenonderivate, Acetophenon, Acetophenonderivate, wie beispielsweise α -Hydroxycycloalkylphenylketon oder 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propanon, Dialkoxyacetophenon, α -Hydroxy- oder α -Aminoacetophenon, wie z.B. (4-Methylthiobenzoyl)-1-methyl-1-morpholino-ethan, (4-Morpholino-benzoyl)-1-benzyl-1-dimethylamino-propan, 4-Aroyl-1,3-Dioxolan, Benzoinalkylether und Benzilketale, wie z.B. Benzildimethylketal, Phenylglyoxalat und Derivate davon, dimere Phenylglyoxalate, weitere Monoacylphosphinoxide, wie z.B. (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid, weitere Bisacylphosphinoxide, wie z.B. Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-(2,4,4-trimethyl-pent-1-yl)phosphinoxid, Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid oder Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-(2,4-dipentoxyphenyl)phosphinoxid, Trisacylphosphinoxide, Ferroceniumverbindungen oder Titanocene, wie beispielsweise Dicyclopentadienyl-bis(2,6-difluoro-3-pyrrolo-phenyl)-titan.

Im Falle des Einsatzes der erfindungsgemäßen Photoinitiator-Suspensionen in Systemen. Die sowohl radikalisch als auch kationisch polymerisierbare Komponenten enthalten, werden zusätzlich zu den erfindungsgemäßen Suspensionen mit radikalischen Härtern kationische Photoinitiatoren wie z.B. aromatische Sulfonium-, Phosphonium- oder Iodonium-Salze wie sie z.B. in US 4950581, Spalte 18, Zeile 60 bis Spalte 19, Zeile 10 beschrieben sind, oder Cyclopentadienylaren-eisen(II)-Komplexsalze, z.B. $(\eta^6\text{-Iso-propylbenzol})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{eisen(II)-hexafluorophosphat}$ verwendet. Es können beispielsweise auch Peroxide, wie z.B. Benzoylperoxid (andere geeignete Peroxide sind in US 4950581, Spalte 19, Zeilen 17-25 beschrieben), zugefügt werden.

- 26 -

Die photopolymerisierbaren Zusammensetzungen enthalten den Photoinitiator (a) zweckmässig in einer Menge von 0.05 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0.1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung. Das heisst es muss eine jeweils entsprechend berechnete Menge der erfindungsgemässen Photoinitorsuspension zugefügt werden. Die Berechnung der sich daraus ergebenden jeweils erforderlichen Menge an Suspension ist für den Fachmann trivial.

Die vorstehend angegebene Menge Photoinitiator bezieht sich auf die Summe aller zugegebenen Photoinitiatorverbindungen, wenn Mischungen derselben verwendet werden, also auch auf als zusätzliche Additive (C) zugegebene Photoinitiatoren.

Die photopolymerisierbaren Zusammensetzungen können für verschiedene Zwecke verwendet werden, beispielsweise als Druckfarbe, z.B. als Siebdruckfarbe, Offsetdruckfarbe oder Flexodruckfarbe, als Klarlack, als Weisslack, z.B. für Holz oder Metall, als Anstrichstoff, u.a. für Papier, Holz, Metall oder Kunststoff, als tageslichthärtbarer Anstrich für Bauten- und Straßenmarkierung, für photographische Reproduktionsverfahren, oder zur Herstellung von Druckplatten, die mit organischen Lösemitteln oder wässrig-alkalisch entwickelbar sind, als Photoresists

Die erfindungsgemässen Photoinitorsuspensionen können auch als Initiatoren für Emulsions-, Perl- oder Suspensionspolymerisationen oder als Initiatoren einer Polymerisation für die Fixierung von Ordnungszuständen von flüssigkristallinen Mono- und Oligomeren, als Initiatoren für die Fixierung von Farbstoffen auf organischen Materialien eingesetzt werden. Die erfindungsgemässen Photoinitorsuspensionen können auch als Initiatoren für Polymerisationen in Lösung, insbesondere auch in wässriger Lösung, eingesetzt werden, beispielsweise zur Polymerisation von wasserlöslichen Monomeren, z.B. Acrylsäure und deren Salzen. Daraus resultieren Polymere, welche grosse Mengen Wasser absorbieren können (Superabsorber). Solche Polymere finden vielfältige Verwendung, z.B. in Hygieneartikeln, wie z.B. Babywindeln, zur Wasserreinigung und Wasseraufbereitung, oder als Wasserspeicher in Böden, wie z.B. in Chemische Industrie 11, Seite 12, (1996) beschrieben.

Ungesättigte Polyesterharze werden meist in Zweikomponentensystemen zusammen mit einem einfach ungesättigten Monomer, vorzugsweise mit Styrol, verwendet. Für Photoresists werden oft spezifische Einkomponentensysteme verwendet, wie z.B. Polymaleinimide, Polychalkone oder Polyimide, wie sie in der DE 2308830 beschrieben sind.

- 27 -

Die erfindungsgemässen photohärtbaren Zusammensetzungen eignen sich z.B. als Beschichtungsstoffe für Substrate aller Art, z.B. Holz, Textilien, Papier, Keramik, Glas, Kunststoffe wie Polyester, Polyethylenterephthalat, Polyolefine oder Celluloseacetat, insbesondere in Form von Filmen, sowie Metalle wie Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg oder Co und GaAs, Si oder SiO₂, auf denen eine Schutzschicht oder durch bildmässiges Belichten eine Abbildung aufgebracht werden soll.

Die Beschichtung der Substrate kann erfolgen, indem eine flüssige Zusammensetzung, eine Lösung oder Suspension auf das Substrat aufgebracht wird. Die Wahl des Lösungsmittels und die Konzentration richten sich hauptsächlich nach der Art der Zusammensetzung und nach dem Beschichtungsverfahren. Das Lösungsmittel soll inert sein, d.h. es soll mit den Komponenten keine chemische Reaktion eingehen und es soll bei der Trocknung nach dem Beschichten wieder entfernt werden können. Geeignete Lösungsmittel sind z.B. Wasser, Ketone, Ether und Ester, wie Methylethylketon, Isobutylmethylketon, Cyclopentanon, Cyclohexanon, N-Methylpyrrolidon, Dioxan, Tetrahydrofuran, 2-Methoxyethanol, 2-Ethoxyethanol, 1-Methoxy-2-propanol, 1,2-Dimethoxyethan, Essigsäureethylester, Essigsäure-n-butylester, 3-Ethoxy-propionsäureethylester.

Die Formulierung wird mittels bekannter Beschichtungsverfahren gleichförmig auf ein zu beschichtendes Substrat aufgebracht, z.B. durch Schleudern, Tauchen, Rakelbeschichtung, Vorhanggiessverfahren, Aufpinseln, Sprühen, speziell durch elektrostatisches Sprühen und Reverse-Roll-Beschichtung, sowie durch elektrophoretische Abscheidung. Es ist auch möglich, die lichtempfindliche Schicht auf einen temporären, flexiblen Träger zu bringen und dann durch Schichtübertragung via Lamination das endgültige Substrat, z.B. eine kupferkaschierte Leiterplatte, zu beschichten.

Die Auftragsmenge (Schichtdicke) und Art des Substrates (Schichtträger) sind abhängig vom gewünschten Applikationsgebiet. Der Schichtdickenbereich umfasst im allgemeinen Werte von z.B. ca 0.1 µm bis mehr als 100 µm, oder z.B. 0.02 bis 2 cm.

Bevorzugt werden die erfindungsgemässen Photoinitiatorsuspensionen in wässrigen Lackformulierungen eingesetzt. Der Schichtdickenbereich in dieser Applikation umfasst z.B. 0.1 µm bis 500 µm, insbesondere 1 µm-200 µm.

Bei erfindungsgemässen Zusammensetzungen können, wie bereits erwähnt auch zur Herstellung von Photoresists verwendet werden, die durch "bildmässige" Belichtung, d.h. Belichtung durch eine Photomaske, die ein vorbestimmtes Muster enthält, beispielsweise ein Diapositiv, oder die Belichtung durch einen Laserstrahl, der beispielsweise computergesteuert über die Oberfläche des beschichteten Substrates bewegt wird und auf diese Weise ein Bild erzeugt, sowie die Bestrahlung mit computergesteuerten Elektronenstrahlen, und anschliessendem Entwickeln, sowie ggf. thermischer Behandlung erhalten werden. Diese Methoden sind dem Fachmann bekannt.

Grosse Bedeutung hat die Photohärtung auch für Druckfarben, da die Trocknungszeit des Bindemittels ein massgeblicher Faktor für die Produktionsgeschwindigkeit graphischer Erzeugnisse ist und in der Grössenordnung von Bruchteilen von Sekunden liegen soll. Insbesondere für den Siebdruck, Offsetdruck und Flexodruck sind UV-härtbare Farben, welche erfindungsgemässe Photoinitiatorsuspensionen enthalten, von Bedeutung.

Ein weiteres Einsatzgebiet der Photohärtung ist die Metallbeschichtung, beispielsweise bei der Lackierung von Blechen und Tuben, Dosen oder Flaschenverschlüssen, sowie die Photohärtung auf Kunststoffbeschichtungen, beispielsweise von Fussboden- oder Wandbelägen auf PVC-Basis. Beispiele für die Photohärtung von Papierbeschichtungen sind die farblose Lackierung von Etiketten, Schallplattenhüllen oder Buchumschlägen.

Die erfindungsgemässen Photoinitiatorsuspensionen eignen sich insbesondere sehr gut in wässrigen Formulierungen, die als Beschichtungen oder zur Herstellung von Beschichtungen, insbesondere auch für Aussenanwendungen (ortsfeste Objekte). Dabei ist vor allem auch die Härtung mit Tageslicht von Bedeutung "Aussenlichthärtung". In solchen Fällen sind Bindemittel bevorzugt, die nach dem Verdunsten des Wasseranteils wischfeste und klebfreie Beschichtungen ergeben. Selbstverständlich können insbesondere bei Aussenanwendungen auch Lichtschutzmittel eingesetzt werden, die Lackschicht und Substrat vor einem Abbau durch Licht schützen. Die Lichtschutzmittel können dabei sowohl direkt bei der Herstellung in die wässrige Photoinitiatorsuspension eingearbeitet werden, oder auch als weiteres Additiv (C) der zu photopolymerisierenden Formulierung beigemischt werden.

Die erfindungsgemässen wässrigen Photoinitiatorsuspensionen sind auch von Bedeutung als Initiatoren in Formulierungen für Aussenanwendungen, wie z. B. Fassadenanstriche oder Dachbeschichtungen. Bei dieser Anwendung ist wichtig, dass bei einer latexartigen Be-

schichtung nach relativ kurzer Zeit durch eine Photovernetzung mit Aussenlicht die Oberfläche klebfrei ist, so dass sich keine Staubpartikel festsetzen können. Diese Formulierungen können ebenfalls Lichtschutzmittel vom Typ der UV-Absorber oder sterisch gehinderten Amine (HALS) enthalten.

Wässrige Photoinitorsuspensionen gemäss der Erfindung sind auch geeignet als Initiatoren in "Dual-Cure" Verfahren. Unter "Dual-Cure" ist in diesem Zusammenhang die Kombination von zwei Härtungsprozessen in einem Lacksystem, die nach verschiedenen chemischen Mechanismen ablaufen, zu verstehen. Auch solche "Dual-Cure" Systeme können ebenfalls Lichtschutzmittel vom oben beschriebenen Typ enthalten. Auf diese Weise können relativ weiche und flexible Beschichtungen mit einer hohen Wetterbeständigkeit erhalten werden.

Ein weiterer Vorteil ist, dass die Photopolymerisation von Monomeren in wässriger Lösung bei Verwendung der erfindungsgemässen Photoinitorsuspensionen schon mit relativ einfachen, tageslichtähnlichen Lichtquellen möglich ist. Derartige Verfahren sind z.B. interessant für die Herstellung von Polymeren, welche grosse Wassermengen aufnehmen können (Superabsorber).

Physikalisch trocknende Acrylatdispersionen haben in der Regel eine geringe Resistenz gegen Wasser und organische Flüssigkeiten (z. B. Ethanol), und die Blockfestigkeit (Neigung zur Verklebung unter Druckbelastung) solcher Formulierungen ist normalerweise ebenfalls niedrig. Durch den Zusatz von wässrigen, UV-härtbaren Bindemittelformulierungen, welche erfindungsgemässe wässrige Photoinitorsuspensionen enthalten, lassen sich Resistenz und Blockfestigkeit erhöhen. Diese Formulierungen werden Hybrid-Systeme genannt, weil hier zwei verschiedene Vernetzungsprozesse, d.h. ein physikalischer und ein chemischer Vernetzungsprozess gekoppelt sind.

Die Lichtempfindlichkeit der erfindungsgemässen, bevorzugt wässrigen photohärtbaren Zusammensetzungen reicht in der Regel von ca. 200 nm bis ca. 600 nm (UV-Gebiet). Geeignete Strahlung enthält z.B. Sonnenlicht oder Licht aus künstlichen Lichtquellen. Als Lichtquellen kommen daher eine grosse Anzahl der verschiedensten Typen zur Anwendung. Es sind sowohl Punktquellen als auch flächenförmige Strahler (Lampenteppiche) geeignet. Beispiele sind: Kohlelichtbogenlampen, Xenon-Lichtbogenlampen, Quecksilber-mitteldruck-,

- 30 -

-hochdruck- und -niederdruck-strahler, gegebenenfalls mit Metall-Halogeniden dotiert (Metall-Halogenlampen), mikrowellenangeregte Metaldampflampen, Excimer Lampen, superaktinische Leuchtstoffröhren, Fluoreszenzlampen, Argonglühlampen, Blitzlampen, photographische Flutlichtlampen, lichtemittierende Dioden (LED), Elektronenstrahlen und Röntgenstrahlen. Der Abstand zwischen Lampe und erfindungsgemäsem zu belichtendem Substrat kann je nach Anwendungszweck und Lampentyp bzw. -stärke variieren, z.B. zwischen 2 cm bis 150 cm. Geeignet sind z.B. auch Laserlichtquellen, z.B. Excimer-Laser, wie Krypton-F-Laser zur Belichtung bei 248 nm. Auch Laser im sichtbaren Bereich können eingesetzt werden. Nach dieser Methode können gedruckte Schaltungen in der Elektronikindustrie, lithographische Offsetdruckplatten oder Reliefdruckplatten sowie photographische Bildaufzeichnungsmaterialien hergestellt werden.

Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Photopolymerisation von nichtflüchtigen monomeren, oligomeren oder polymeren Verbindungen mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Doppelbindung, dadurch gekennzeichnet, dass eine wie oben beschriebene Zusammensetzung mit Licht im Bereich von 200 bis 600 nm bestrahlt wird.

Erfindungsgegenstand ist auch die Verwendung der oben beschriebenen Zusammensetzung bzw. ein Verfahren zur Herstellung von Lacken, Druckfarben, Siebdruckfarben, Offsetdruckfarben, Flexodruckfarben, Resistmaterialien oder Bildaufzeichnungsmaterial, insbesondere für entsprechende wässrige Systeme.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist ein beschichtetes Substrat, das auf mindestens einer Oberfläche mit einer wie oben beschriebenen Zusammensetzung beschichtet ist.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter. Angaben in Teilen oder Prozentsen beziehen sich, ebenso wie in der übrigen Beschreibung und in den Patentansprüchen, auf das Gewicht, sofern nichts anderes angegeben ist. Wenn Alkyl- oder Alkoxyreste mit mehr als drei C-Atomen ohne Hinweis auf deren isomere Form angegeben sind, so beziehen sich die Angaben auf die jeweiligen n-Isomere.

Beispiel 1: Herstellung einer wässrigen Photoinitiator-Formulierung 1

[40% Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphinoxid, ^{RTM}Irgacure 819 von Ciba Spezialitätenchemie AG; 4% Dispergator, Natriumsalz eines Carbonsäurecopolymers, Orotan 731 DP von Rohm + Haas Company; 0.1% Bakterizid, 1,2-Benzisothiazol-3-on, Proxel BD von Novartis AG; 55.9% Wasser (deionisiert)].

1.1 Herstellung der Suspension

In einem Becherglas mit Ankerrührer werden unter Rühren

0.65 g Bakterizid (Proxel BD) und

26.00 g Dispergator (Orotan DP 731) in

363.40 g deionisiertem Wasser bei Raumtemperatur gelöst.

Zur vorliegenden Lösung werden

260.0 g Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphinoxid eingetragen und während ca. einer Stunde verrührt.

Es resultieren 650 g einer wässrigen Suspension.

1.2 Vormahlung

Bei Raumtemperatur wird die gemäss Beispiel 1.1 erhaltene Suspension über eine kreuzverzahnte Zahnkolloid-Mühle (Stator-Rotor-Prinzip, wassergekühlt; von Fryma AG Maschinenbau, Rheinfelden, Schweiz) dreimal im Pendelverfahren bei engster Mahlspalteinstellung vorgemahlen. Die Temperatur der Suspension steigt dabei nicht über 35°C. Nach dem Mahlvorgang weisen die grössten Partikel des Bisacylphosphinoxids einen Durchmesser von ca. 60 Mikrometern auf.

1.3 Feinmahlung

Die Rührwerkskugelmühle (Typ Bachofen KDL mit 0.6 L Mahlzyylinder) wird mit 82 Vol% Glasperlen von 1 mm Durchmesser (= 500 g Glasperlen bezogen auf den Mahlzyylinderinhalt) gefüllt und die Wasserkühlung der Mühle in Betrieb genommen. Bei Raumtemperatur wird die gemäss Beispiel 1.2 vorgemahlene wässrige Suspension mit einer Wellendrehzahl von 2000 UpM über die Rührwerkskugelmühle dreimal im Pendelverfahren feingemahlen. Der Durchsatz liegt bei ca. 8 L Suspension / Stunde. Die Temperatur des Mahlgutes steigt dabei auf maximal 32°C. Nach dem dritten Mahldurchgang ist die nötige Korngrössen-Feinheit erreicht. Die Korngrössenverteilung des Bisacylphosphinoxids in der Suspension wird mit einem Laser-Granulometer ermittelt. Der Medianwert 50% liegt bei ca. 2.5 Mikrometer; die grössten Partikel weisen einen Durchmesser von ca. 12 Mikrometer auf. Es resultiert eine homogene, bei Raumtemperatur gut fliessende Formulierung, deren Lagerstabilität bei 20-

- 32 -

25°C mehr als einen Monat beträgt (d.h. es erfolgt keine Sedimentation und keine Serumbildung).

Beispiel 2: Herstellung einer wässrigen Photoinitiator-Formulierung 2

[40% Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphinoxid, ^{RTM}Irgacure 819 von Ciba Spezialitätenchemie AG; 4% Dispergator, Polyvinylalkohol mit einem Verseifungsgrad von 88 Mol%, Mowiol 8-88 von Hoechst AG; 0.1 Bakterizid, 1,2-Benzisothiazol-3-on, Proxel BD, von Novartis AG; 55.9% Wasser (deionisiert)]

In einem Planschliffkolben mit Ankerrührer werden unter Rühren

0.65 g Bakterizid, Proxel BD und

26.00 g Dispergator (Mowiol 8-88) in

363.40 g deionisiertem Wasser vorgelegt.

Durch Aufheizen auf 65°C und ca. 30 Minuten Halten bei dieser Temperatur unter leichtem Rühren wird eine Lösung erhalten. Nach dem Abkühlen auf 25°C unter langsamem Rühren, werden

260.0 g Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid eingetragen. Die resultierende Mischung wird ca. eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Es resultieren 650 g einer wässrigen Suspension.

Die Vormahlung und Feinmahlung erfolgt wie im Beispiel 1 (1.2-1.3) beschrieben.

Beispiel 3: Herstellung einer wässrigen Photoinitiator-Formulierung 3

33.0 % Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinoxid (^{RTM}Irgacure 819, Ciba Spezialitätenchemie),

33.0 % modifiziertes Polyacrylat als Dispergator (Efka 4550, efka Chemicals, Niederlande),

33.0 % deionisiertes Wasser,

0.3 % Entschäumer (Byk 023, von Byk Chemie)

Die Komponenten werden durch Schütteln mit Glasperlen in einem Disperser (Skandex SM-5, der Firma Lau GmbH, Deutschland) vermischt.

Beispiel 4: Herstellung einer wässrigen Photoinitiator-Formulierung 4

50.0 % Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinoxid (^{RTM}Irgacure 819, Ciba Spezialitätenchemie),

25.0 % modifiziertes Polyacrylat als Dispergator, (Efka 4550, efka Chemicals, Nieder

- 33 -

lande),

25.0 % deionisiertes Wasser,

0.3 % Entschäumer (Byk 023, von Byk)

Die Komponenten werden durch Schütteln mit Glasperlen in einem Disperser (Skandex SM-5, der Firma Lau GmbH, Deutschland) vermischt.

Beispiel 5: Härtung eines Weisslackes

Eine Weisslackformulierung wird hergestellt durch Vermischen folgender Komponenten bei Raumtemperatur:

55.8 % eines neutralisierten, monomeren- und lösungsmittelfreien, acryl- und urethan modifizierten Polyethers (Viaktin VTE 6155w/50WA, von Vianova Resins AG)

3.3 % eines Alkydharzes als Paste mit Butylglykol und Solventnaphtha 150/180 (Additol XL 280, von Vianova Resins AG)

10.2 % Wasser

27.9 % Titandioxid vom Rutil-Typ (Kronos 2310, von Kronos)

0.4 % Verlaufsmittel (Byk 307, von Byk Chemie)

0.4 % Verlaufsmittel (Byk 348, von Byk Chemie)

2.0 % Photoinitiator (bezogen auf die Bindemittel-Formulierung mit Wasseranteil)

Die 2 % Photoinitiator setzen sich zusammen aus 1.6% 1-Benzoyl-1-hydroxy-1-methyl-ethan (^{RTM}Darocur 1173 von Ciba Spezialitätenchemie) und 0.4% Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinoxid, (^{RTM}Irgacure 819, von Ciba Spezialitätenchemie) als Komponente der als Beispiel 2 und 3 aufgeführten wässrigen Formulierungen.

Mit einer 100 µm-Spaltrakel werden Schichten auf hell-grundierte Spanplatten aufgetragen, während 10 Minuten bei 40°C getrocknet und mit zwei 80 W/cm Quecksilber-Mittel-drucklampen bei einer Bandgeschwindigkeit von 10 m/min in einem UV-Belichtungsgerät von AE-TEK gehärtet. Von den gehärteten und wischfesten Schichten werden die Pendelhärte nach König (DIN 53157), der Yellowness-Index (ASTMD 1925-88) und der Glanz (ASTMD 532) bestimmt. Der Yellowness-Index Wert der unbeschichteten Spanplatte beträgt 5.0. Die Resultate sind in der folgenden Tabell 1 dargestellt.

- 34 -

Tabelle 1

2 % Photoinitiator	Pendelhärte [sec]	Yellowness Index	Glanz (20°/60°)
1-Benzoyl-1-hydroxy-1-methyl-ethan + Initiator gemäss Beispiel 2	97	6.0	50/85
1-Benzoyl-1-hydroxy-1-methyl-ethan + Initiator gemäss Beispiel 3	83	5.6	55/87

Beispiel 6: Photopolymerisation in wässriger Lösung

1 % Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinoxid (als Komponente der in den Beispielen 1 bis 4 aufgeführten wässrigen Formulierungen) werden zur Photopolymerisation einer 50 %igen wässrigen Acrylamidlösung bzw. des Ammoniumsalzes der Acrylsäure (Acrylsäure mit 25 %iger Ammoniaklösung neutralisiert) eingesetzt.

Es wird eine 20 g Probe unter leichtem Umschwenken unter TL 40/03 Fluoreszenzröhren (Philips) bestrahlt. Dabei wird die Bestrahlungszeit registriert, nach der eine Gelierung der Reaktionsmasse eintritt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

Photoinitiator aus	Gelierzzeiten [min]	
	50%ige Acrylamidlösung	Acrylsäure/wässriger Ammoniak
Beispiel 1	1.5	8
Beispiel 2	1.5	25
Beispiel 3	1.0	3
Beispiel 4	1.0	5

Beispiel 7: Härtung einer Beschichtung mit Aussenlicht

Den folgenden wässrigen UV-Bindemitteldispersionen A-F wird jeweils 1 % der wässrigen Photoinitiatorformulierung nach Beispiel 1 durch Rühren bei Raumtemperatur beigemischt:

- A: wasserhaltiges Urethan-Oligomer (NeoRad R-440, von ICI Resinels)
- B: wässrige aliphatische Urethandispersion (Lux 241 VP, von Alberdingk Boley)
- C: wässrige UV-vernetzbare Kunststoffdispersion (Lux 242 VP, von Alberdingk Boley)
- D: wässrige UV-vernetzbare Kunststoffdispersion (Lux 382 VP, von Alberdingk Boley)
- E: wässrige UV-vernetzbare Kunststoffdispersion (Lux 390 VP, von Alberdingk Boley)

F: lösemittelfreie, strahlungsvernetzende Dispersion auf Basis eines aliphatischen Polyurethans (Jägalux UV 8035 W, von E. Jäger Fabrik Chemischer Rohstoffe)

Mit einer 100 µm Spalrakel werden Schichten auf hell-grundierte Spanplatten aufgetragen und bei Raumtemperatur über Nacht getrocknet. Die Spanplatten werden einige Stunden in Schrägstellung am Aussenlicht (Basel, Mai) gelagert. Die Pendelhärten nach König (DIN 53157) werden vor (0) und nach 30 Minuten, bzw. 3 Stunden Aussenlicht-Härtung gemessen. In allen Fällen ist bereits nach 30 Minuten ein signifikanter Anstieg der Härte festzustellen. Die Resultate sind der folgenden Tabelle 3 zu entnehmen.

Tabelle 3

Formulierung	Pendelhärte [sec] nach		
	0 min	30 min	3 h
A	13	84	78
B	32	67	68
C	24	62	73
D	15	36	56
E	18	52	54
F	14	39	42

Beispiel 8: Aussenlichthärtung einer Holzbeschichtung unter Zusatz von Lichtschutzmitteln
Die wässrige Bindemitteldispersion A wird mit 1 % der unter Beispiel 1 aufgeführten Photoinitiator-Formulierung und 1 % des UV-Absorbers UV-1¹ (^{RTM}Tinuvin 1130, von Ciba Spezialitätenchemie) versetzt. Die Beschichtungen werden mit einem Pinsel auf ein Fichtenholzbrett aufgetragen.

In einem weiteren Versuch wird das Brett vor dem Auftragen der Formulierung A mit einer 1 %igen wässrigen Lösung eines sterisch gehinderten Amin-N-oxides vorbehandelt.

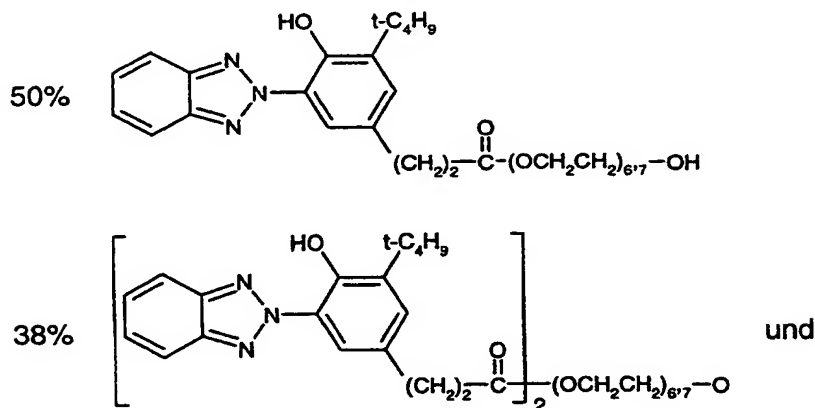
Nach 6 Tagen Lagerung am Aussenlicht (wie in Beispiel 7 beschrieben) wird der Yellowness-Index gemessen.

Als Referenzen dienen ein unbeschichtetes Brett (unbelichtet und belichtet) und eine Beschichtung mit der wässrigen Bindemitteldispersion A (ohne und mit der unter Beispiel 1 aufgeführten Photoinitiator-Formulierung).

Die erzielten Resultate sind in der folgenden Tabelle 4 dargestellt.

- 36 -

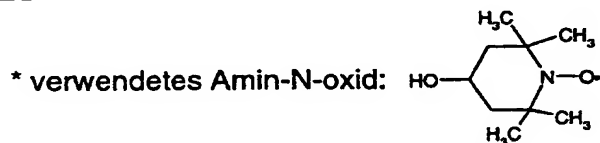
1 der UV-Absorber UV-1 ist eine Mischung aus



12% Polyethylenglykol 300

Tabelle 4

Probe	YI
unbeschichtet und unbelichtet	43.7
unbeschichtet und belichtet	64.1
beschichtet mit A	64.7
beschichtet mit A + 1% Initiator aus Bsp. 1	63.0
beschichtet mit A + 1% Initiator aus Bsp. 1 + 1% UV-Absorber	52.2
vorbehandelt mit 1%iger wässriger Amin-N-oxid-Lösung*	
beschichtet mit A + 1% Initiator aus Bsp. 1 + 1% UV-Absorber	43.9



Beispiel 9: Aussenlichthärtung eines wässrigen Hybrid-Systems

Bei diesem Beispiel handelt es sich um Gemische aus einer physikalisch trocknenden Komponente (wässrige Emulsion eines anionischen acrylischen Copolymers, ^{RTM} Glascol C36, Ciba Spezialitätenchemie) und einer photohärtbaren Komponente (wässrige Bindemitteldispersion A).

Die getesteten Formulierungen sind in der folgenden Tabelle 5 aufgelistet. Den Formulierungen mit Photoinitiator werden jeweils 1% der wässrigen Photoinitiatorformulierung nach

Beispiel 1 beigemischt. Als Referenz dienen Formulierungen der reinen Bindemittel mit und ohne Photoinitiator.

Die Aussenlichthärtung erfolgt wie im Beispiel 8 beschrieben. Nach der Härtung wird die Resistenz gegen Lösungsmittel mit einem mit Ethanol getränkten Filzwürfel geprüft. Man lässt den Filzwürfel unter einer Abdeckung über Nacht auf der Lackschicht liegen und bewertet danach den Zustand der Schicht auf folgende Weise:

- + = nicht angegriffen
- = leicht angegriffen
- = stark angegriffen
- = Schicht total abgelöst

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5

Komponenten der Mischung			Ethanol-Test
A	^{RTM} Glascol C36	Initiator	
100 %	0	0	---
100 %	0	1 %	+
0	100 %	0	--
0	100 %	1 %	--
25 %	75 %	0	-
25 %	75 %	1 %	+
50 %	50 %	0	-
50 %	50 %	1 %	+

Beispiel 10: Härtung eines wässrigen "Dual-Cure"-Systems

Eine Formulierung wird hergestellt aus

- 36.2 Teilen Polyacrylat (Bayhydrol VP LS 2271, von Bayer)
- 0.3 Teilen Verlaufsmittel (Byk 345, von Byk Chemie)
- 0.3 Teilen Verlaufsmittel (Byk 333, von Byk Chemie)
- 16.9 Teilen deionisiertem Wasser
- 52.6 Teilen eines Urethanacrylats mit Isocyanatgruppen (^{RTM}Roskydal FWO 2545 E, von Bayer)
- 8.9 Teilen Trimethylolpropantriacyrlat (von UCB), und

9.3 Teilen 1-Methoxy-2-propanol (von Fluka).

Der Formulierung werden zwei Prozent eines Photoinitiator-Gemisches zugesetzt. Dieses setzt sich zusammen aus 87.5 % 1[4-(2-Hydroxyethoxy)-phenyl]-2-hydroxy-2-methyl-1-propan-1-on (^{RTM}Irgacure 2959, von Ciba Spezialitätenchemie) (PI-1) und jeweils 12.5 % einer wässrigen Photoinitiator-Formulierung nach einem der Beispiele 1-4.

Einigen Mischungen werden ausserdem 1% des UV-Absorbers UV-2² (^{RTM}Tinuvin 400, von Ciba Spezialitätenchemie) und 0.6 % des sterisch gehinderten Amins HALS-1³ (^{RTM}Tinuvin 292, von Ciba Spezialitätenchemie) zugesetzt.

Mit einer 100 µm-Spiralraker werden Schichten auf Coil-coated Aluminiumbleche aufgetragen und anschliessend während 5 Minuten bei Raumtemperatur und dann 10 Minuten durch Erhitzen auf 80°C getrocknet. Anschliessend wird mit zwei 120 W/cm Quecksilber-Mittel-drucklampen bei einer Bandgeschwindigkeit von 5 m/min belichtet.

Es wird eine wischfeste Schicht erhalten, von welcher 45 Minuten nach der Härtung die Pendelhärte (PH) gemessen wird. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 6 aufgeführt.

² die aktive Substanz des UV-Absorber UV-2 ist eine Mischung aus 2-[4-[(2-Hydroxy-3-dodecyloxypropyl)oxy]-2-hydroxyphenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin und 2-[4-[(2-Hydroxy-3-tridecyloxypropyl)oxy]-2-hydroxyphenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin

³ das sterisch gehinderte Amin HALS-1 ist eine Mischung aus Bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidiny)sebacat (Chem. Abstr. No. 41556-26-7) und Methyl(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidiny)sebacat (Chem. Abstr. No. 82919-37-7).

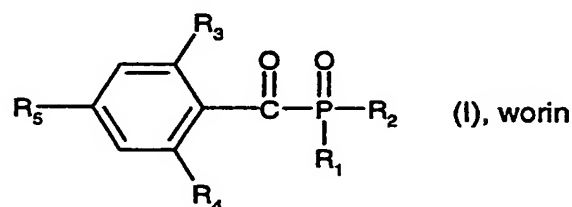
Tabelle 6

Photoinitiator	UV-2/HALS-1	PH [Sek.]
PI-1 + Bsp. 1	ohne	39
PI-1 + Bsp. 2	ohne	39
PI-1 + Bsp. 3	ohne	36
PI-1 + Bsp. 4	ohne	41
PI-1 + Bsp. 1	mit	38
PI-1 + Bsp. 2	mit	31
PI-1 + Bsp. 3	mit	36
PI-1 + Bsp. 4	mit	38

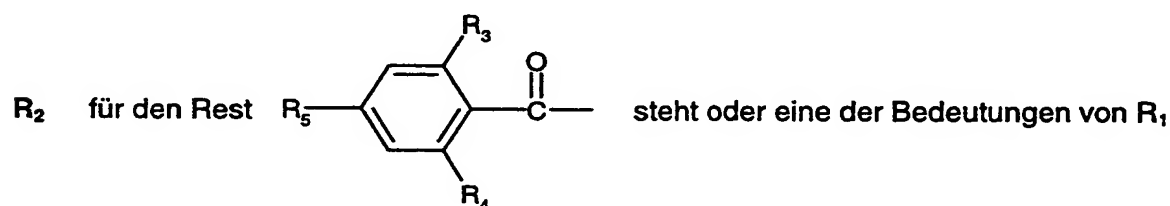
Patentansprüche

1. Wässrige, lagerstabile, nicht-sedimentierende Suspension enthaltend

(a) ein Mono- oder Bisacylphosphinoxid der Formel I



R_1 C_1 - C_{20} -Alkyl; C_2 - C_{20} -Alkyl, welches durch ein oder mehrere O-Atome unterbrochen ist; C_1 - C_{12} -Alkoxy; Phenyl- C_1 - C_4 -alkyl; Phenyl, welches unsubstituiert oder mit C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy, Halogen, Cyclopentyl, Cyclohexyl, C_2 - C_{12} -Alkenyl, durch ein oder mehrere O-Atome unterbrochenes C_2 - C_{18} -Alkyl oder/und durch Phenyl- C_1 - C_4 -Alkyl substituiert ist, bedeutet; oder R_1 Biphenyllyl darstellt;



hat;

R_3 und R_4 unabhängig voneinander C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy oder Halogen bedeuten;
und

R_5 Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy oder Halogen ist;

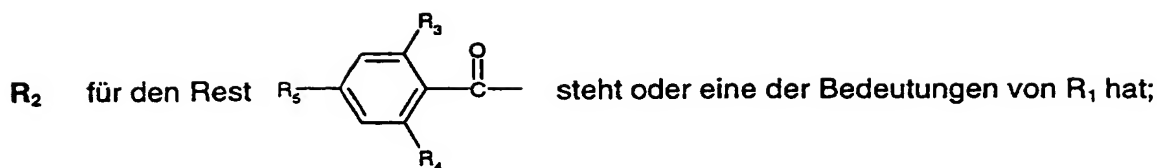
(b) ein Dispergiermittel; und

(c) Wasser.

2. Wässrige Suspension nach Anspruch 1, enthaltend als Komponente (a) eine Verbindung der Formel I, worin

R_1 C_1 - C_{20} -Alkyl; C_1 - C_4 -Alkoxy; Phenyl, welches unsubstituiert oder mit C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_{12} -Alkoxy und/oder Halogen, substituiert ist, bedeutet;

- 40 -



R_3 und R_4 unabhängig voneinander C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy bedeuten; und
 R_5 Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl oder C_1 - C_{12} -Alkoxy ist.

3. Wässrige Suspension nach Anspruch 1, enthaltend als Komponente (a)

Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-2,4,4-trimethyl-pentyl-phosphinoxid;

Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-2,4-dipentoxyphenyl-phosphinoxid;

Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid; oder

2,4,6-Trimethylbenzoyl-diphenyl-phosphinoxid.

4. Wässrige Suspension nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikelgröße des Feststoffs oder der Feststoffe in der Suspension zwischen $0.1\ \mu\text{m}$ und $12\ \mu\text{m}$, insbesondere zwischen $0.1\ \mu\text{m}$ und $4\ \mu\text{m}$, beträgt.

5. Wässrige Suspension nach Anspruch 1, enthaltend

10 bis 80 Teile der Komponente (a);

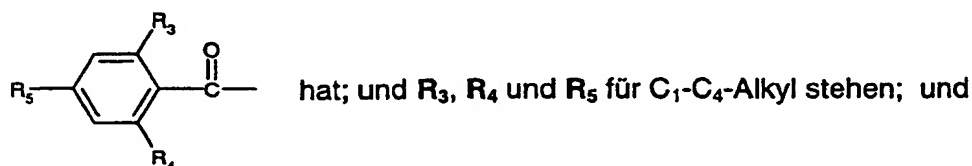
1 bis 10 Teile der Komponente (b); und

soviele Teile der Komponente (c), dass die Gesamtmenge der Zusammensetzung 100 Teile beträgt.

6. Wässrige Suspension nach Anspruch 1, enthaltend als Komponente (b) Polymere basierend auf Maleinsäureanhydrid, Polyvinylalkohol oder modifizierte Polyacrylate, insbesondere die Alkalisalze von Carbonsäurecopolymeren oder Polyvinylalkohol.

7. Wässrige Suspension nach Anspruch 1, enthaltend

(a) eine Verbindung der Formel I, worin R_1 Phenyl ist; R_2 die Bedeutung



- 41 -

(b) ein Alkalisalz eines Carbonsäurepolymers, Polyvinylalkohol oder ein modifiziertes Polyacrylat als Dispergiermittel.

8. Verfahren zur Herstellung von wässrigen, lagerstabilen, nicht-sedimentierenden Photoinitiator-Suspensionen enthaltend



worin R_1 , R_2 , R_3 , R_4 und R_5 wie in Anspruch 1 definiert sind,

(b) ein Dispergiermittel, und

(c) Wasser;

durch

- (1) Suspendieren der Komponenten (a), (b) und (c) mittels Verrühren;
- (2) grobem Vermahlen der gebildeten Mischung bis zu einer Partikelgrösse des Feststoffs in der Suspension von etwa 60 μm ; und
- (3) Feinmahlung der Mischung durch einen oder mehrere Mahlvorgänge bis die Partikelgrösse des Feststoffs in der Suspension unter 12 μm beträgt.

9. Photopolymerisierbare Zusammensetzung, enthaltend

- (A) mindestens eine ethylenisch ungesättigte photopolymerisierbare Verbindung und
- (B) als Photoinitiator eine Suspension nach Anspruch 1.

10. Photopolymerisierbare Zusammensetzung nach Anspruch 9, worin die Komponente (A) mindestens eine in Wasser gelöste oder emulgierte ethylenisch ungesättigte photopolymerisierbare Verbindung enthält.

11. Photopolymerisierbare Zusammensetzung nach Anspruch 9, enthaltend zusätzlich zu den Komponenten (A) und (B) weitere Additive (C), insbesondere aus der Gruppe der UV-Absorber, sterisch gehinderten Amine, Biozide und/oder Pigmente.

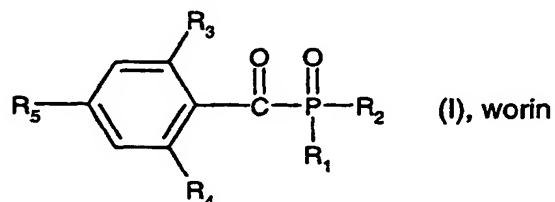
- 42 -

12. Verfahren zur Photopolymerisation von Verbindungen mit ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass eine Zusammensetzung nach Anspruch 9 mit Licht im Bereich von 200 bis 600 nm bestrahlt wird.
13. Verfahren nach Anspruch 12 zur Herstellung von Lacken, Druckfarben, Siebdruckfarben, Offsetdruckfarben, Flexodruckfarben, Resistmaterialien oder Bildaufzeichnungsmaterial, insbesondere zur Herstellung entsprechender wässriger Systeme.
14. Verwendung von wässrigen Suspensionen nach Anspruch 1 als Photoinitiatoren zur Photopolymerisation von Verbindungen mit ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen.
15. Verwendung der Zusammensetzung nach Anspruch 9 zur Herstellung von Lacken, Druckfarben, Siebdruckfarben, Offsetdruckfarben, Flexodruckfarben, Resistmaterialien oder Bildaufzeichnungsmaterial, insbesondere zur Herstellung entsprechender wässriger Systeme.
16. Beschichtetes Substrat, das auf mindestens einer Oberfläche mit einer Zusammensetzung nach Anspruch 8 beschichtet ist.

Zusammenfassung

Wässrige, lagerstabile, nicht-sedimentierende Photoinitiatorsuspensionen enthaltend

(a) ein Mono- oder Bisacylphosphinoxid der Formel I



R₁ C₁-C₂₀-Alkyl; C₂-C₂₀-Alkyl, welches durch ein oder mehrere O-Atome unterbrochen ist; C₁-C₁₂-Alkoxy; Phenyl-C₁-C₄-alkyl; Phenyl, welches unsubstituiert oder mit C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, Halogen, Cyclopentyl, Cyclohexyl, C₂-C₁₂-Alkenyl, durch ein oder mehrere O-Atome unterbrochenes C₂-C₁₈-Alkyl oder/und durch Phenyl-C₁-C₄-Alkyl substituiert ist, bedeutet; oder Biphenyl darstellt; R₂ für einen aromatischen Acylrest steht oder eine der Bedeutungen von R₁ hat; R₃ und R₄ unabhängig voneinander C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy oder Halogen bedeuten; und R₅ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy oder Halogen ist; (b) ein Dispergiermittel; und (c) Wasser, eignen sich besonders zur Photopolymerisation von wässrigen ethylenisch ungesättigte Monomere enthaltenden Formulierungen.

